Kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

37. Band

Jahrgang 1916

Wien, 1916

Aus der kaiserlich-königlichen Hof- und Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder
k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler
Buchhändler der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

352502

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Inhalt

Seite

Inhalt III

Druckfehler und Berichtigungen VII

Kremann R. und **Schniderschitsch N.,** Über die Energieänderungen binärer Systeme. VI Mitteilung: Zur Konstitutionserforschung des ternären Systems *m*-Kresol—Dimethylanilin—Benzol. (Mit 3 Textfiguren) 1

Kremann R., Über die Energieänderungen binärer Systeme. VII. Mitteilung: Über die Mischungswärme binärer Gemische. Mit 1 Textfigur 11

Kohn M. und **Ostersetzer A.,** Über Derivate des Isatins und des Dioxindols (VI. Mitteilung) 25

— und **Ostersetzer A.,** Umsetzungen von Lactonen (II. Mitteilung) 37

Sachs G., Über 4-Azoxyphtalsäure 53

Goldberger I., Bemerkung über 4-Azo- und 4-Azoxyphtalsäure . . . 57

Kremann R., und **Borjanovics V.,** Über die Energieänderungen binärer Systeme. V. Mitteilung: Zur Konstitutionserforschung des ternären Systems *m*-Kresol—Anilin—Benzol mittels Messung der inneren Reibung. (Mit 8 Textfiguren) 59

Bacho F. v., Untersuchungen über die quantitative Analyse des Antimontrisulfids und seiner Röstprodukte 85

— Über die Einwirkung von CO_2 bei höherer Temperatur auf einige Metalle und Metallverbindungen 119

Goldberger I., Zur Kenntnis der Benzaldehyd-*o*-sulfosäure. (Mit 1 Textfigur) 125

Skrabal A., Zur Kenntnis der Folgereaktionen. Nr. 1. Über die Messung von Folgereaktionen mit einer, und zwar analysierbaren Zwischenstufe. (Mit 1 Textfigur) 137

Loria St., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 83. Über die Verdampfung des Ra*C*. (Mit 2 Textfiguren) 173

Hönigschmid O. und **Horovitz St.,** Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 84. Zur Kenntnis des Atomgewichtes des Urans 185

352502

Seite

Skrabal A. und **Hohlbaum R.**, Zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen. Nr. 11. Die Kinetik der Jodatbildung aus Hypojodit bei geringer Jodidkonzentration 191

Grün A., Über einige Komplexverbindungen der Zuckeralkohole . . . 205

Wegscheider R., Leitfähigkeitsmessungen an organischen Säuren . . 219

— Über die stufenweise Dissoziation zweibasischer Säuren (III. Mitteilung) 251

— Über die elektrolytische Dissoziation dreibasischer Säuren und ihrer Estersäuren 261

— und **Späth E.**, Über Abkömmlinge (insbesondere Ester und Acetylprodukte) der Opiansäure, Brom- und Nitroopiansäure. (Mit 1 Textfigur) 277

Hönigschmid O. und **Horovitz St.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 86. Revision des Atomgewichtes des Thoriums. Analyse des Thoriumbromids 305

— und **Horowitz St.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 87. Zur Kenntnis des Atomgewichtes des Ioniums . 335

Meyer St., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 88. Die Lebensdauer des Ioniums und einige Folgerungen aus der Bestimmung dieser Konstante 347

Knöpfer G., Über die Einwirkung von Hydrazin und Azinen auf Chloral- und Bromalhydrat 357

Kremann R., Über die Energieänderung binärer Systeme. VIII. Mitteilung. Über den Zusammenhang der Mischungswärmen und Dampfdruckkurven binärer Systeme. (Mit 4 Textfiguren) 369

Kragen S., Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Cadmiums mit Pyridin 391

Grün A., Zur Kenntnis der komplexen Borate (experimentell bearbeitet mit H. Nossowitsch) 409

Wegscheider R., Über wässerige Ammoncarbonatlösungen und über Hydrolyse im allgemeinen 425

Wolchowe H., Triazole aus Dibenzamid, beziehungsweise Diparatoluylamid und Hydrazinsalzen 473

Schluck G., Verhalten von Tellur gegen Wasserstoffsuperoxyd . . . 489

Skrabal A., Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Studien. Nr. 1. Die Größe der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit 495

— und **Gruber J.**, Zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen. Nr. 12. Die Kinetik der Jodatbildung aus Jod neben Trijodion. . 535

Herzig J. und **Wenzel F.**, Über Tetra- und Pentamenthylorcin. (II. Mitteilung) 549

— und **Wenzel F.**, Versuche zur Hydrolyse von Methyltertiärbutyl- und Dimethyltertiärbutyltriaminobenzol 567

Zehenter J., Über Paraoxytolylsulfon 587

Kornfeld G., Ein Beitrag zur Frage der Überschreitungserscheinungen . 609

32302

Stieger K. H., Zur Kenntnis der Rhodanine, Parabansäuren und verwandter Körper 635
Kremann R. und **Schniderschitsch N.,** Versuche über die Löslichkeit von Kohlensäure in Chlorophyllösungen. (Mit 10 Textfiguren) . . . 659
Meyer H. und **Hofmann A.,** Über Pyrokondensationen in der aromatischen Reihe 681
Kremann R. und **Grasser G.,** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. VII. Mitteilung. Die binären Lösungsgleichgewichte von α-, beziehungsweise β-Naphtylamin und Nitroderivaten des Benzols. (Mit 7 Textfiguren) . . . 723
— und **Csanyi W.,** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. VIII. Mitteilung. (Mit 1 Textfigur) 755
— und **Grasser G.,** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. IX. Mitteilung. Die vergleichende Bestimmung der Dissoziationsgrade einiger additioneller Verbindungen im Schmelzfluß 761
Register:
Autorenregister 777
Sachregister 781
Formelregister 826

Druckfehler und Berichtigungen

für den XXXVII. Band der Monatshefte für Chemie (1916)

Seite:	2	Zeile	8	von	unten	lies:	isotherme	statt	ihotherme
»	79	»	10	»	»	» :	3. Diskussion...	statt	4. Diskussion...
»	134	»	6	»	»	» :	Sulfon	»	Sulton
»	295	»	8	»	»	» :	Acetylbrom-opiansäure	»	Acetylopiansäure
»	298	»	16	»	oben	» :	Jodäthyl	»	Jodmethyl
»	365	»	1	»	unten	» :	wurden	»	wurde
»	370	»	10	»	»	» :	van Laar	»	van Laar[2]
»	417	»	18	»	»	» :	das	»	dhs
»	475	»	4	»	»	» :	N^2—$^1N.4$	»	N^2 $^1N.4$
»	751	»	4	»	oben	» :	1, 2, 4 - Dinitro-phenol	»	1, 2, 4 - Dinitro-toluol
»	751	»	8	»	»	» :	1, 2, 4 - Dinitro-phenol	»	1, 2, 4 - Dinitro-toluol

---

Diagramme und Berichtigungen

Zu den XXXVII. Band der Monatshefte für Chemie (1916)

Kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Chemistry Lib
PERIODICAL ROOM
RECEIVED
APR 11 1916
UNIV. OF MICH.
LIBRARY

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

37. Band, 1. Heft

(Mit 12 Textfiguren)

(Ausgegeben am 31. Jänner 1916)

Wien, 1916

Aus der kaiserlich-königlichen Hof- und Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder

k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler

Buchhändler der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

Inhalt

Seite

Kremann R. und **Schniderschitsch N.,** Über die Energieänderungen binärer Systeme. VI Mitteilung: Zur Konstitutionserforschung des ternären Systems *m*-Kresol—Dimethylanilin—Benzol. (Mit 3 Textfiguren) 1

Kremann R., Über die Energieänderungen binärer Systeme. VII. Mitteilung: Über die Mischungswärme binärer Gemische. (Mit 1 Textfigur) 11

Kohn M. und **Ostersetzer A.,** Über Derivate des Isatins und des Dioxindols (VI. Mitteilung) 25

— und **Ostersetzer A.,** Umsetzungen von Lactonen (II. Mitteilung) . 37

Sachs G., Über 4-Azoxyphtalsäure 53

Goldberger I., Bemerkung über 4-Azo- und 4-Azoxyphtalsäure 57

Kremann R. und **Borjanovics V.,** Über die Energieänderungen binärer Systeme. V. Mitteilung: Zur Konstitutionserforschung des ternären Systems *m*-Kresol—Anilin—Benzol mittels Messung der inneren Reibung. (Mit 8 Textfiguren) 59

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

Bacho F. v., Über die Einwirkung von CO_2 bei höherer Temperatur auf einige Metalle und Metallverbindungen.

— Untersuchungen über die quantitative Analyse des Antimontrisulfids und seiner Röstprodukte.

Skrabal A., Zur Kenntnis der Folgereaktionen. Nr. 1. Über die Messung von Folgereaktionen mit einer, und zwar analysierbaren Zwischenstufe. (Mit 1 Textfigur.)

Goldberger I., Zur Kenntnis der Benzaldehyd-*o*-sulfosäure. (Mit 1 Textfigur.)

Loria St., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 83. Über die Verdampfung des Ra *C*. (Mit 2 Textfiguren.)

Hönigschmid O. und **Horovitz St.,** Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 84. Zur Kenntnis des Atomgewichtes des Urans.

Skrabal A. und **Hohlbaum R.,** Zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen. Nr. 11. Die Kinetik der Jodatbildung aus Hypojodit bei geringer Jodidkonzentration.

Über die Energieänderungen binärer Systeme

VI. Mitteilung

Zur Konstitutionserforschung des ternären Systems *m*-Kresol—Dimethylanilin—Benzol

Von

R. Kremann und N. Schniderschitsch

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1915)

In der vorhergehenden V. Mitteilung hat der eine von uns mit V. Borjanovics am System *m*-Kresol—Anilin gezeigt, daß Temperatursteigerung und isotherme Verdünnung des binären Systems mit einem inerten Stoffe (Benzol) gleichsinnig den Charakter der Kurven der inneren Reibung ändern. Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob ein Gleiches auch der Fall wäre beim System *m*-Kresol—Dimethylanilin, d. h. daß die bei tieferen Temperaturen negative Reibungskurve durch isotherme Verdünnung mit Benzol in eine positive oder positiv-negative umschlagen würde, ähnlich wie es bei höheren Temperaturen nach den in der IV. Mitteilung gemachten Angaben beim reinen binären System *m*-Kresol—Dimethylanilin der Fall zu sein scheint.

Da von Versuchen a. a. O. außer bei 9°, bei 64 und bei 77° nur solche einzelner Punkte vorlagen, so haben wir es uns zunächst zur Aufgabe gestellt, unter schrittweiser Steigerung der Versuchstemperatur und jedesmal mit einer größeren Anzahl von binären Mischungen die isothermen Reibungskurven bei 9, 33, 45, 63·5, 76·5, 96·5 und 111° abzuleiten. Aus der graphischen Darstellung in Fig. 1 sieht man, daß in der Tat in qualitativer Beziehung und bei der Temperatur von 9 und 64° auch in quantitativer Beziehung die Versuchsergebnisse mit denen in den früheren Mitteilungen gut übereinstimmen.

Die bei 9° stark negative Reibungskurve zeigt mit steigender Temperatur eine Verminderung der negativen Abweichungen. Bei den mittleren Temperaturen ist die Kurve noch negativ, zeigt aber bereits auf der kresolreichen Seite einen Inflexionspunkt. Bei 96·5° und deutlicher noch bei 111° ist die Reibungskurve auf der kresolreichen Seite bereits positiv. Eine gleichsinnige Änderung des Verlaufes der Reibungskurve beobachtet man auch bei 9° bei isothermer Verdünnung mit Benzol. Mit steigendem Benzolgehalt nehmen die negativen Abweichungen ab. Bei einem solchen von 77% Benzol hat die isotherme Reibungskurve des pseudobinären Systems *m*-Kresol — Dimethylanilin (cf. Fig. 3) annähernd den gleichen Kurvenverlauf, wie er im Temperaturintervall von 96·5 bis 111° beim reinen unverdünnten System *m*-Kresol—Dimethylanilin beobachtet wird. Wir kommen also zum Schlusse, daß auch beim System *m*-Kresol — Dimethylanilin Temperatursteigerung und ihotherme Verdünnung gleichsinnig den Charakter der Reibungskurven ändern. Diese Änderung muß daher, da sie bei isothermer Verdünnung nur durch chemische Reaktion in den Mischungen (Zerfall einer Verbindung, beziehungsweise der assoziierten Komplexe der einen Komponente) erklärt werden kann, auch bei der Temperatursteigerung des reinen unverdünnten Systems, auf die gleiche Ursache zurückgeführt werden.

Experimenteller Teil.

1. Die Reibungskurven des binären Systems *m*-Kresol—Dimethylanilin.

Die Bestimmung der inneren Reibung erfolgte nach der in den früheren Mitteilungen genugsam beschriebenen Versuchsanordnung. Die Definition der inneren Reibung war die der relativen inneren Reibung, bezogen auf die des Wassers bei der jeweiligen Versuchstemperatur als Einheit angenommen. Bei der Temperatur von 111° wurden die Ausflußzeit und Dichte des Wassers extrapolarisch ermittelt, als ob bei dieser Temperatur Wasser unter gewöhnlichem Druck in flüssigem Zustand existierte, um vergleichbare Bedingungen zu erhalten. Die für Temperaturen von 9, 33, 45, 55, 63·5, 76·5, 96·5 und 111° gewonnenen, in Tabelle I mitgeteilten Versuchsresultate sind in Fig. 1 mit ∘ eingetragen, die in der IV. Mitteilung erhaltenen Werte mit ×.[1] Beim

[1] Bei den früheren Versuchen war gefunden worden:

m-Kresol		$\eta_{9°}$	$\eta_{64°}$	$\eta_{77°}$
Molprozent	Gewichtsprozent			
100	100	30·0	4·12	3·76
100		29·3		—
75	72·6	13·69	3·32	—
73·1	70·7	11·16	—	3·49
50	47·2	6·26	2·30	—
50		6·25		—
34·9	29·9	3·49	—	—
0·0	0·0	1·28	1·36	1·33

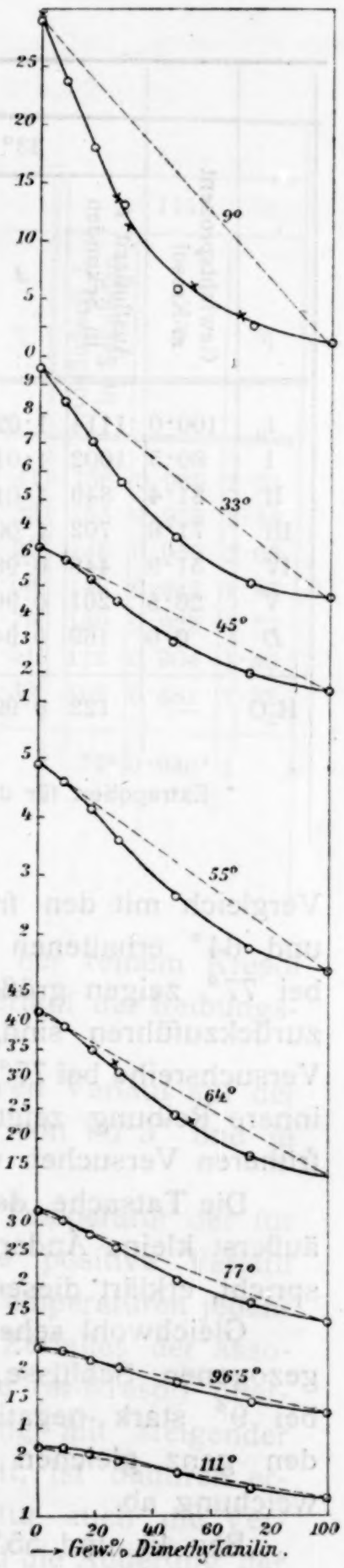


Fig. 1.

Tabelle

	Gewichtsprozent *m*-Kresol	Versuche								
		33°			45°			55°		
		Ausflußzeit t in Sekunden	d	η_i	Ausflußzeit t in Sekunden	d	η_i	Ausflußzeit t in Sekunden	d	η_i
I_0	100·0	1114	1·024	9·64	658	1·016	6·37	470	1·008	4·95
I	90·5	1002	1·017	8·40	624	1·009	6·00	440	1·000	4·60
II	81·4	849	1·010	7·07	549	1·001	5·22	396	0·993	4·11
III	71·6	702	1·002	5·77	468	0·993	4·43	348	0·985	3·58
IV	51·9	448	0·986	3·64	325	0·978	3·03	259	0·969	2·62
V	26·5	261	0·967	2·08	209	0·957	1·91	178	0·948	1·76
D	0·0	169	0·946	1·32	150	0·936	1·38	137	0·927	1·33
H_2O	—	122	0·995	1	106	0·990	1	97	0·986	1

* Extrapoliert für den Fall, als ob bei diesen Bedingungen Wasser

Vergleich mit den früheren Daten sieht man, daß die bei 9 und 64° erhaltenen Daten gut übereinstimmen. Die Daten bei 77° zeigen größere Unterschiede, die vor allem darauf zurückzuführen sind, daß das zu den Mischungen dieser Versuchsreihe bei 77° verwendete *m*-Kresol eine etwas höhere innere Reibung zeigte als das bei diesen und den übrigen früheren Versuchen verwendete.

Die Tatsache, daß die innere Reibung von *m*-Kresol auf äußerst kleine Änderungen der Zusammensetzung stark anspricht, erklärt dieses Verhalten.

Gleichwohl sehen wir aus der Fig. 1, daß die seinerzeit gezogenen Schlüsse vollinhaltlich zu Recht bestehen. Der bei 9° stark negative Kurvenverlauf zeigt bei 33° noch den ganz gleichen Charakter, nur nimmt die negative Abweichung ab.

Bei 45 und 55° zeigt die Kurve der inneren Reibung bereits auf der kresolreichen Seite einen Inflexionspunkt.

I.

bei

63·5°			76·8°			96·5°			111°		
Ausflußzeit *t* in Sekunden	*d*	η	Ausflußzeit *t* in Sekunden	*d*	η	Ausflußzeit *t* in Sekunden	*d*	η	Ausflußzeit *t* in Sekunden	*d*	η
366	1·002	4·16	260	0·992	3·25	178	0·977	2·41	156	0·966	2·21
347	0·994	3·90	250	0·984	3·10	173	0·969	2·33	155	0·958	2·18
315	0·987	3·52	232	0·977	2·85	165	0·962	2·20	148	0·950	2·06
282	0·979	3·13	214	0·968	2·61	156	0·953	2·06	143	0·942	1·98
220	0·963	2·40	175	0·952	2·10	138	0·937	1·79	130	0·925	1·77
160	0·943	1·71	140	0·931	1·64	119	0·915	1·51	112	0·904	1·49
130	0·921	1·36	119	0·909	1·36	105	0·893	1·30	102	0·881	1·32
90	0·981	1	81·5	0·974	1	75	0·961	1	72*	0·946*	1

als Flüssigkeit existierte.

Bei 64 und 77° dürfte ganz nahe bei reinem Kresol bereits ein leicht ausgeprägter positiver Verlauf der Reibungskurve vorliegen.

Realisieren konnten wir den positiven Verlauf auf der kresolreichen Seite bei der Temperatur von 96·5° und in deutlicherem Maße bei 111°.

Wir sehen also, daß mit steigender Temperatur der für die Bildung von Verbindungen typische positive Verlauf immer stärker hervortritt, der bei tieferen Temperaturen jedenfalls durch den Einfluß des isothermen Zerfalles der assoziierten Komplexe der einen Komponente (*m*-Kresol) überdeckt wird. Daß die positive Abweichung mit steigender Temperatur nicht noch stärker hervortritt, ist dadurch erklärlich, daß ja mit steigender Temperatur auch die Verbindung selbst zerfällt und dieser Umstand die Änderung der Reibungskurven im Gegensinne nach der Annäherung an das additive Verhalten beeinflußt.

2. Die innere Reibung im ternären System *m*-Kresol—Dimethylanilin—Benzol.

Im weiteren haben wir nun die innere Reibung der oben erwähnten, konstant zusammengesetzten Mischungen verschiedenen Verhältnisses von *m*-Kresol und Dimethylanilin bei

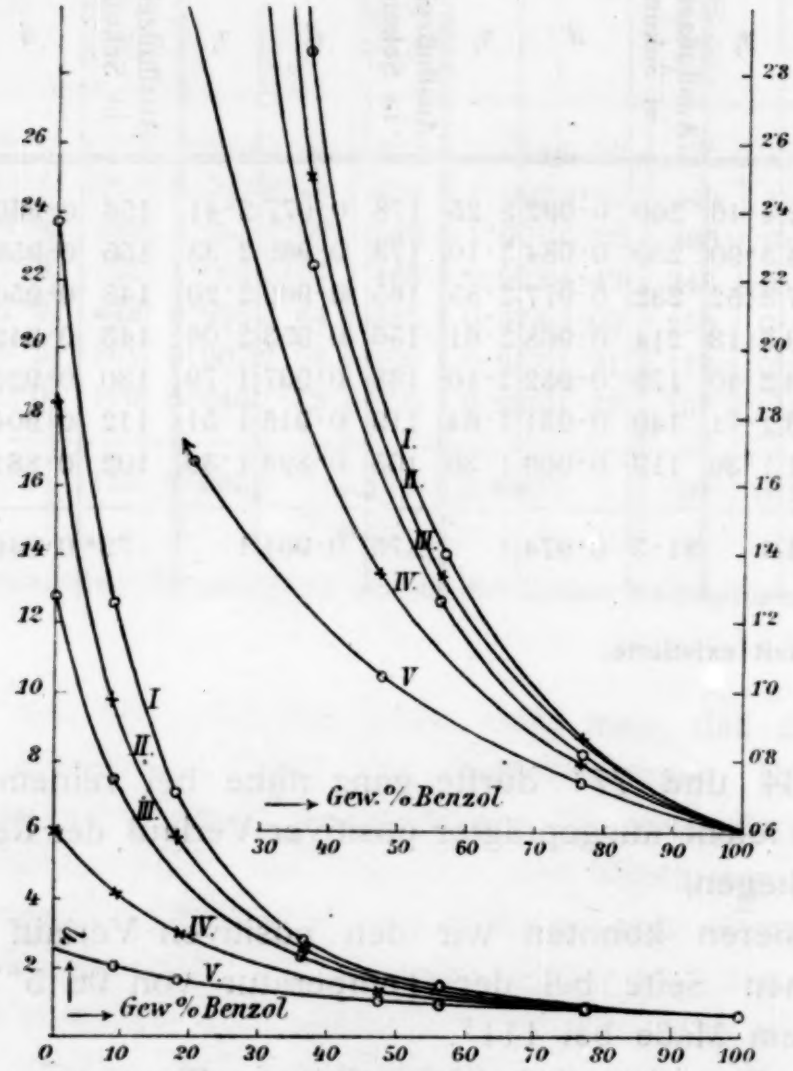


Fig. 2.

steigendem Zusatz von Benzol untersucht. Man erhält dann also pseudobinäre Reibungskurven einer Reihe von Systemen Benzol einerseits, konstant zusammengesetzter Mischungen *m*-Kresol—Dimethylanilin andrerseits. Die folgende Tabelle II gibt die Versuchsresultate wieder.

In Fig. 2 ist die Abhängigkeit der inneren Reibung der einzelnen konstant zusammengesetzten Mischungen von *m*-Kresol und Dimethylanilin vom Benzolgehalt als Kurven I

bis V eingetragen, und zwar für die benzolreicheren Systeme im oberen Teil der Figur im vergrößerten Maßstab.

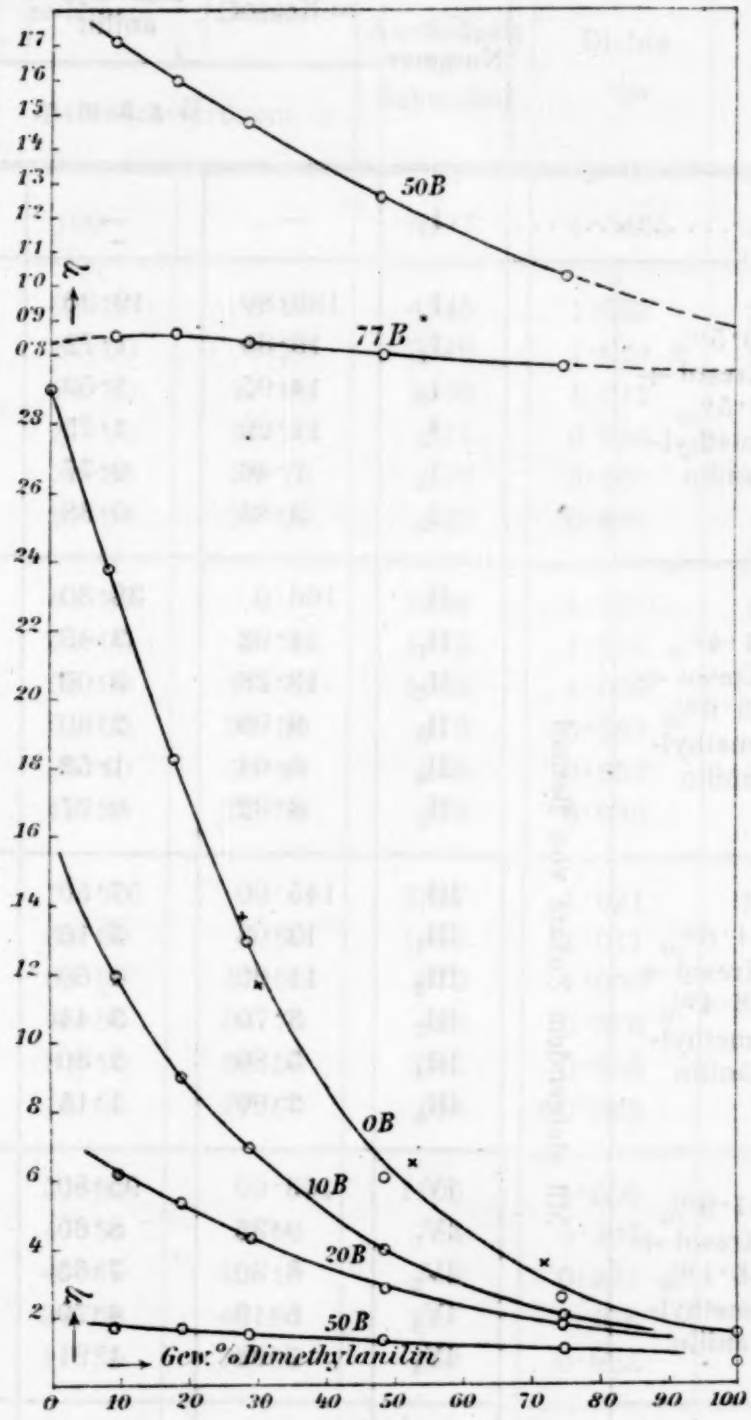


Fig. 3.

Aus dieser graphischen Darstellung lassen sich nun die Werte der inneren Reibung der Mischungen verschiedenen Verhältnisses von *m*-Kresol und Dimethylanilin bei konstantem Benzolgehalt, z. B. von 10, 20, 50 und 77% Benzol ableiten. Die Interpolation auf Mischungen mit noch höherem Benzolgehalt scheint uns zu ungenau.

Tabelle

			Nummer	*m*-Kresol	Dimethyl-anilin	Benzol
				Gramm		
m-Kresol			I_0	–	–	–
Konstant zusammengesetzte Mischung von	90·5% *m*-Kresol + 9·5% Dimethyl-anilin	Mit steigendem Zusatz von Benzol	I	186·80	19·30	--
			I_1	16·80	1·72	1·76
			I_2	14·95	1·53	3·52
			I_3	11·20	1·15	7·04
			I_4	7·46	0·77	10·55
			I_5	3·84	0·38	14·09
	81·4% *m*-Kresol + 18·6% Dimethyl-anilin		II	166·0	38·30	0·00
			II_1	14·92	3·45	1·76
			II_2	13·28	3·06	3·52
			II_3	9·95	2·30	7·04
			II_4	6·64	1·53	10·55
			II_5	3·32	0·77	14·09
	71·6% *m*-Kresol + 28·4% Dimethyl-anilin		III	145·00	57·50	0·00
			III_1	13·08	5·16	1·76
			III_2	11·60	4·60	3·52
			III_3	8·70	3·44	7·04
			III_4	5·80	2·30	10·55
			III_5	2·90	1·15	14·09
	51·9% *m*-Kresol + 48·1% Dimethyl-anilin		IV	103·60	95·80	0·00
			IV_1	9·35	8·60	1·76
			IV_2	8·30	7·65	3·52
			IV_3	5·19	4·79	8·80
			IV_4	2·04	1·91	14·09
	26·9% *m*-Kresol + 73·1% Dimethyl-anilin		V	51·90	143·50	0·00
			V_1	4·66	12·90	1·76
			V_2	4·15	11·50	3·52
			V_3	2·59	7·18	8·80
			V_4	1·04	2·87	14·09
Dimethylanilin			*D*	–	–	–

II.

Summe	*m*-Kresol	Benzol	Ausflußzeit in Sekunden	Dichte $d_{9°}$	η
	Gewichtsprozent				
—	100	—	5137	1·0425	29·1
206·10	90·50	0·00	4245	1·035	23·8
20·28	82·60	8·70	2249	1·024	12·55
20·00	74·80	17·60	1280	1·012	7·05
19·39	57·60	36·30	521	0·986	2·87
18·78	39·80	56·10	270	0·960	1·41
18·31	21·00	77·00	169	0·933	0·856
204·30	81·40	—	3296	1·0285	18·4
20·13	74·00	8·75	1775	1·017	9·8
19·86	66·90	17·70	1069	1·006	5·85
19·29	51·60	36·50	473	0·982	2·50
18·72	35·40	56·40	258	0·957	1·34
18·18	18·30	77·50	170	0·930	0·86
202·50	71·60	—	2327	1·021	12·9
20·00	65·30	8·80	1383	1·011	7·61
19·72	58·90	17·90	870	1·000	4·74
19·18	45·30	36·70	423	0·976	2·24
18·65	31·10	56·50	245	0·953	1·27
18·14	16·00	77·60	164	0·928	0·83
199·40	51·90	—	1106	1·006	6·05
19·71	47·50	8·90	754	0·997	4·08
19·47	42·60	18·10	549	0·987	2·94
18·78	27·60	46·90	257	0·956	1·34
18·04	11·30	78·00	159	0·923	7·96
195·40	26·50	—	470	0·9865	2·51
19·32	24·10	9·10	380	0·978	2·02
19·17	21·60	18·30	318	0·970	1·68
18·57	14·00	47·50	204	0·944	1·05
18·00	5·80	78·20	152	0·917	0·76
—	0·00	0·00	244	0·966	1·28

In Fig. 3 sind die Kurven der inneren Reibung bei 9° für das binäre System *m*-Kresol—Dimethylanilin als $0\,B$ sowie für die Systeme mit 10, 20, 50% im oberen Teile der Figur im vergrößerten Maßstab, für 50 und 77% Benzol als Kurven $10\,B$, $20\,B$, $50\,B$ und $77\,B$ eingetragen.

Wie man sieht, nehmen mit steigender Verdünnung des Systems mit Benzol die negativen Abweichungen stetig ab, sind bei Benzolgehalt von 50% nur mehr klein (d. h. sie kommen erst bei Darstellung in vergrößertem Maßstab zum Ausdruck), um schließlich zu kleinen, aber deutlichen positiven Abweichungen auf der kresolreichen Seite bei einem Benzolgehalt von 77% umzuschlagen.

Wir kommen also zu ungefähr dem gleichen Bilde, wie wir es für das binäre System *m*-Kresol—Dimethylanilin bei 111° beobachtet haben.

Über die Energieänderungen binärer Systeme

VII. Mitteilung

Über die Mischungswärmen binärer Gemische

Von

Robert Kremann

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1915)

In der zweiten Mitteilung[1] wurde darauf verwiesen, daß sich die Mischungswärme bei normalem Verhalten normaler Komponenten in binären Gemischen mit den Molzahlen n_1 und n_2 aus den van der Waals'schen Konstanten a_1, b_1 und a_2, b_2 der Komponenten, beziehungsweise b des Gemisches, nach der dort gegebenen Formel (2)

$$\Delta E = \frac{n_1 \cdot n_2}{b} \cdot \frac{(b_2\sqrt{a_1} - b_1\sqrt{a})^2}{b_1 b_2} \qquad (1)$$

berechnen läßt.

Beziehen wir uns auf ein Mol des Gemisches, führen wir also statt der Molzahlen die Molbrüche $(1-x)$ und x der beiden

[1] Diese Sitzungsberichte, 123. Bd., Abt. II b, p. 731 und Monatshefte für Chemie, *35*, p. 1235.

Komponenten ein, sowie die Beziehung $b = b_1(1-x) + b_2 x$ und multiplizieren mit $\frac{b_1^2}{b_1^2}$, so erhalten wir

$$\Delta E = \frac{x(1-x)(b_2\sqrt{a_1} - b_1\sqrt{a_2})^2}{\frac{[(1-x)b_1 + xb_2]b_2 b_1^3}{b_1 b_1}} \qquad (2)$$

Setzen wir für den Beeinflussungsfaktor

$$\frac{(b_2\sqrt{a_1} - b_1\sqrt{a_2})^2}{b_1^3} = \alpha \qquad (3)$$

und für

$$\frac{b_2 - b_1}{b_1} = r, \qquad (4)$$

so daß $\frac{b_2}{b_1} = 1 + r$ wird, so erhalten wir für

$$\Delta E = \frac{x(1-x)}{(1+r)(1+rx)} \cdot \alpha \qquad (5)$$

Wie bereits in früheren Mitteilungen auseinandergesetzt, wird die Mischungswärme Null, wenn $b_2\sqrt{a_1} = b_1\sqrt{a_2}$ oder $\alpha =$ Null wird. Dies ist mit einiger Annäherung der Fall bei Gleichheit der kritischen Drucke der Komponenten, da

$$P_{1k} = \frac{1}{27}\frac{a_1}{b_1^2} \text{ und } P_{2k} = \frac{1}{27}\frac{a_2}{b_2^2}$$

ist. Strenge wäre dies erfüllt, wenn a und b wahre Konstante wären, also bei der kritischen Temperatur und dem kritischen Volumen den gleichen Wert hätten als bei den jeweilig betrachteten Mischungstemperaturen. Nun ändern a und b ihren Wert oft in verschiedenem, selbst in entgegengesetzt gerichtetem Sinne,[1] so daß, wenn $b_2\sqrt{a_1}$ bei der kritischen

[1] Nach Versuchen von Hirsch, Wied. Ann., *69*, 850 (1890), z. B. an Toluol, den drei isomeren Xylolen, Propion-, Butter- und Isobuttersäure ergab sich, daß im allgemeinen b mit der Temperatur langsam wächst, während a im allgemeinen mit der Temperatur abnimmt. Nur bei *p*-Xylol wird a mit der Temperatur größer. Es scheint aber auch b gegebenenfalls negative Temperaturkoeffizienten aufweisen zu können, wie es neuerdings von Theod. W. Richards (Journ. amer. Chem. Soc., *36*, 617 bis 634) für Helium nachgewiesen wurde.

Temperatur gleich $b_1\sqrt{a_2}$ ist, dies nicht bei der betrachteten Versuchstemperatur zu sein braucht und umgekehrt, bei der Mischungstemperatur die Mischungswärme auch bei nicht strenger Gleichheit der kritischen Drucke Null werden kann. Immerhin sind im Hinblick auf ihre relativ kleinen Werte diese Unterschiede beim Übergang von der kritischen Temperatur zur gewöhnlichen Mischungstemperatur auf den Wert von α von nicht erheblichem Einfluß, im besonderen im Hinblick auf die Fehlergrenze des Experimentes, so daß man wohl mit van Laar sagen kann, daß bei Gleichheit der kritischen Drucke und normalen Komponenten die Mischungswärme von Null nur wenig verschieden sein wird. Wenn wir daher nach Formel (5) die Mischungswärme berechnen wollen, wie sie normalem Verhalten normaler Komponenten entspricht, erscheint es zweckmäßig nicht die aus den kritischen Daten, sondern die für die betreffenden Mischungstemperaturen berechneten Werte von a und b in Rechnung zu setzen. Zur Berechnung von a und b für eine Flüssigkeit gehen wir nach Lewis[1] aus von der Zustandsgleichung

$$\frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v-b}, \qquad (6)$$

aus der sich für zwei Werte des Molekularvolumens bei zwei nicht zu weit abliegenden Temperaturen, die Werte also von a und b, berechnen lassen. Für eine Reihe von Flüssigkeiten hat J. Traube[2] die Werte von a und b für 0°, die Siedetemperatur und die kritische Temperatur berechnet. Behufs Berechnung der Mischungswärme habe ich mich im folgenden der Traube'schen Daten bedient und sofern sie für in Betracht kommende Flüssigkeiten nicht vorlagen, nach obiger Formel die Werte von a und b etwa für Zimmertemperatur aus den Dichtebestimmungen von Meingast[3] berechnet. Folgende Tabelle gibt die von mir im folgenden zur Berechnung der

[1] Zeitschr. für phys. Chemie, *32*, 382 (1900).
[2] Ebenda, *68*, 281 (1910).
[3] II. Mitteilung.

theoretischen Mischungswärmen verwendeten Werte von a und b wieder.

Ich möchte nicht verabsäumen darauf aufmerksam zu machen, daß die so berechneten Werte von a und b so weit unsicher sind, daß es erlaubt scheint, etwa die für Zimmertemperatur und 0° berechneten Werte von a und b zu identifizieren. So stimmen die von Traube und mir für Zimmertemperatur und 0° berechneten Werte von a und b für Äthylacetat beispielsweise innerhalb der Fehlergrenze überein. Ich habe nun im weiteren unter Zugrundelegung der in Tabelle 1 verzeichneten Werte von a und b die Mischungswärmen für Konzentrationen von $x = 0{\cdot}5$ zunächst für eine Reihe von Systemen berechnet, in denen die Komponenten nach der Eötvös'schen Regel als normal angesprochen werden dürfen und mit den experimentell beobachteten Werten der Mischungswärme für $x = 0{\cdot}5$ verglichen. Die experimentell beobachteten Werte der Mischungswärmen sind teils der II. Mitteilung, teils den Angaben anderer Autoren entnommen. Im folgenden habe ich aber auch auf Grund der van Laarschen Formel die Werte der theoretischen Mischungswärmen für $x = 0{\cdot}5$ für Systeme berechnet, in denen eine oder beide Komponenten assoziiert sind. Dies ist natürlich streng genommen nicht richtig, weil die van Laar'sche Theorie nur für nicht assoziierte Komponenten gilt. Es hatte dies nur den Zweck, in solchen Fällen, wo wir also auf isothermen Zerfall der assoziierten Komponenten in den Mischungen schließen dürfen, die Richtung der Abweichung der beobachteten und berechneten Werte der Mischungswärmen festzustellen, was in qualitativer Richtung erlaubt scheint.

In der letzten Vertikalreihe der folgenden Tabelle ist das Vorzeichen der Abweichung $d\,W$ der beobachteten und berechneten Mischungswärmen stets so gewählt, daß in allen Fällen, in denen die positive Mischungswärme pro Mol Mischung größer ist als berechnet, es positiv, in allen Fällen, in denen die positiven Mischungswärmen kleiner sind als der berechnete Wert, negativ ist, unabhängig davon, ob die beobachtete Mischungswärme selbst noch positiv oder bereits negativ ist.

Tabelle 1.

Berechnung der Werte von *a* und *b*.[1]

Stoffgruppe		Stoff	*v* in Kubikzentimeter	*b* in Kubikzentimeter	*a* in Liter-Atm.
Ester	1	Methylacetat	77·4	61·3	8·6
	2	Äthylacetat	98·6	76·3	10·67
	1	Äthylacetat	96·4	78·8	10·6
	2	Trichloracetat	135·5	110·0	15·8
	2	Propylacetat	112·8	91·2	13·2
	1	Methylformiat	60·5	47·4	6·3
	1	Äthylformiat	78·4	61·9	8·2
	2	Amylformiat	121·4	106·0	16·05
	2	Amylacetat	146·8	120·0	18·0
	2	Athylbenzoat	141	119·0	20·2
Kohlenwasserstoffe	1	Hexan	127·1	101·1	13·9
	1	Octan	158·3	128·1	18·5
	1	Benzol	86·5	70·3	10·3
	1	Toluol	104·0	85·8	13·0
	2	*o*-Xylol	118·1	98·4	15·85
	2	*m*-Xylol	120·1	99·8	15·9
	2	*p*-Xylol	120·7	99·8	15·6
Halogene Kohlensäurestoffe	1	Chloroform	80·5	64·6	9·1
	1	Tetrachlorkohlenstoff	94·0	75·7	10·1
	1	Äthylchlorid	69·9	53·6	6·8
	1	Äthylenchlorid	78·5	63·3	9·1
	1	Äthylenbromid	84·9	70·6	11·3
	1	Chlorbenzol	105·2	82·8	13·3
	1	Brombenzol	102·9	87·1	15·0
Verschiedene aliphatische Stoffe	1	Schwefelkohlenstoff	58·8	47·5	6·8
	1	Methylalkohol	39·5	33·0	5·4
	1	Äthylalkohol	57·1	46·7	7·0
	1	Propylalkohol	73·3	60·8	9·7
	1	Aceton	72·4	56·3	7·3
	1	Äthyläther	100·6	78·1	10·0
	1	Ameisensäure	37·7	31·0	4·75
	1	Essigsäure	56·1	46·4	6·95
Verschiedene aromat. Stoffe	2	*m*-Kresol	103·1	89·2	17·1
	2	Nitrobenzol	100·7	86·4	15·9
	2	Anilin	89·4	72·4	11·8
	2	*o*-Toluidin	100·6	85·4	14·9
	2	Dimethylanilin	124·3	104·4	17·4
	2	Monoäthylanilin	123·7	103·5	16·9
	2	Diäthylanilin	156·9	132·9	23·0

[1] Die mit 1 bezeichneten Zahlen in Tabelle 1 beziehen sich auf Berechnungen Traube's. (Zeitschr. für phys. Chem., *68*, 289) für 0° C.; die mit (2) bezeichneten sind nach den Daten des Verfassers, Meingast's und Gugl's (Monatshefte für Chemie, *35*, 1235 [19]) aus den Molekularvolumen bei 0° und 24 bis 30° berechnet.

Ta-

	Stoff 1	Stoff 2	a_1 in Liter-Atm.	b_1 in Liter	a_2 in Liter-Atm.
41	Hexan	Octan	13·9	0·1011	18·5
1	Toluol	Benzol	13·0	0·0858	10·3
2	Benzol	*m*-Xylol	10·3	0·0703	15·9
3	*o*-Xylol	*m*-Xylol	15·85	0·0984	15·9
4	*o*-Xylol	*p*-Xylol	15·85	0·0984	15·6
5	*m*-Xylol	*p*-Xylol	15·9	0·0998	15·6
19	Dimethylanilin	*m*-Xylol	17·4	0·1044	15·9
16	Brombenzol	Chlorbenzol	15·0	0·0871	13·3
10	Äthylacetat	Methylacetat	10·6	0·0768	8·6
11	Äthylacetat	Trichloracetat	10·67	0·0763	15·8
12	Äthylacetat	Amylformiat	10·67	0·0763	16·05
13	Äthylacetat	Amylacetat	10·67	0·0763	18·0
14	Äthylacetat	Äthylbenzoat	10·67	0·0763	20·2
15	Amylformiat	Propylacetat	16·05	0·106	13·2
6	Benzol	Äthylenchlorid	10·3	0·0793	9·1
7	Benzol	Tetrachlorkohlenstoff	10·3	0·0703	10·1

[1] Bei Angabe der kritischen Drucke der Komponenten nach Landoldt-Börnstein wurden dort, wo mehrere stark wechselnde Werte angegeben sind, Mittelwerte solcher Bestimmung als wahrscheinlich angenommen, die in großer Zahl vom Mittelwert wenig abweicht und extrem abweichende Zahlen nicht berücksichtigt. So ist z. B. für den kritischen Druck von Benzol, wo p_k 49·5 nach Sajatschewsky, 50·1 nach Altschul, 49·6 nach Schamhard, 47·9 nach Young ist, der Wert von Ramsay (!?) von 60·5 als unwahrscheinlich weggelassen und der Wert rund 49 als kritischer Druck von Benzol angenommen werden. Desgleichen ist z. B. für Äther der unwahrscheinliche Wert Kane's 40·0 gegenüber, 37·5 nach Cagniard de la Tour, 36·9 nach Sajatschewsky, 35·8 nach Batelli, 36·3 nach Galitrim und Welip, 36·9 nach Schamhard, 35·6 nach Young fortgelassen und als Mittelwert 36·5 angenommen worden.

belle 2.

b_2 in Liter	r	α in Liter-Atm.	Mischungswärme W in Cal.	Kritische Drucke der Komp. P_{1k}	Kritische Drucke der Komp. P_{2k}	Diff. der kritischen Drucke[1]	W beobachtet	dW
0·1281	+0·267	1·77	7·5	—	—	—	— 3·0[6]	— 10·5
0·0703	—0·181	0·698	5·6	41·6	49·0	7·4	+ 18·9[3]	+ 13·3
							+ 15·3[6]	+ 10·3
							+ 14·0[7]	+ 8·4
0·0998	+0·420	4·72	16·6	49·0	35·8	13·2	+ 57·0[3]	+ 40·4
0·0998	+0·014	0·032	0·18	36·9	35·8	1·1	+ 2·0[3]	+ 1·8
0·0998	+0·012	0·085	0·51	36·9	35·0	1·9	+ 2·3[3]	+ 1·8
0·0998	±0·000	0·016	0·10	35·8	35·0	0·8	— 2·0[3]	— 2·1
0·0998	—	0·00	0·00	35·8	35·8	0·0	+ 2·8[3]	+ 2·8
0·0828	—0·049	0·11	0·07	44·6	44·6	0·0	± 0·0[6]	+ 0·1
							+ 3·3[3]	+ 3·2
0·0613	—0·210	1·47	12·5	40·0	57[2]	17·0	12·5[3]	0
0·110	+0·441	7·06	24·0	—	—	—	— 42·0[3]	— 66·0
0·106	+0·390	3·88	14·0	40	34·1	5·9	+ 8·7[3]	— 5·3
0·120	+0·575	10·40	31·0	—	—	—	+ 51·7[3]	+ 20·7
0·119	+0·566	4·56	14·8	—	—	—	— 54·2[3]	— 69·0
0·0912	—0·142	0·335	2·7	34·1	34·8	0·7	— 2·0[3]	— 4·7
0·0633	—0·100	0·178	12·5	49·0	53·0	4·0	+ 10·6[8]	— 1·9
0·0757	+0·077	1·15	6·2	49·0	58·0	9·0	+ 21·4[6]	+ 15·2

[2] Hier ist der Wert von Sajatschewsky als eines neueren und zuverlässigen Autors bevorzugt worden.

[3] Nach R. Kremann, Meingast und Gugl, Monatshefte für Chemie, *35*.

[4] Nach Bose, Zeitschr. für phys. Chem., *58*, 585 (1906).

[5] Nach Dolezalek und Schulze, Zeitschr. für phys. Chem., *33*, 45.

[6] Mischungswärmen, berechnet aus der von S. Young (Proc. Destill. Marmillan and Co., p. 39 bis 59 [1903]) angegebenen Temperatursteigerung bei Mischung äquimolarer Mengen unter Zugrundelegung des additiven Verhaltens der spezifischen Wärmen.

[7] Alexejew, Wied. Ann., *28*, 305.

[8] Schulze und Hoch (Zeitschr. für phys. Chem., *86*, 446) geben an, daß die Mischungswärme Null ist. Dies würde zu größeren Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Werten führen.

	Stoff 1	Stoff 2	a_1 in Liter-Atm.	b_1 in Liter	a_2 in Liter-Atm.
39	Tetrachlorkohlenstoff	Toluol	10·1	0·0757	13·0
40	Tetrachlorkohlenstoff	Chlorbenzol	10·1	0·0757	13·3
9	Äthylacetat	Tetrachlorkohlenstoff	10·6	0·0768	10·1
8	Aceton	Schwefelkohlenstoff	7·3	0·0563	6·8
33	Hexan	Äthylalkohol	13·9	0·1011	7·0
34	Hexan	Propylalkohol	13·9	0·1011	9·7
35	Benzol	Methylalkohol	10·3	0·0703	5·4
36	Benzol	Äthylalkohl	10·3	0·0703	7·0
37	Benzol	Propylalkohol	10·3	0·0703	9·7
20	Toluol	*m*-Kresol	13·0	0·0858	17·1
21	Benzol	*m*-Kresol	10·3	0·0703	17·1
22	Anilin	Propylalkohol	11·8	0·0724	9·7
23	Anilin	Nitrobenzol	11·8	0·0724	15·9
24	Nitrobenzol	Monoäthylanilin	15·9	0·0864	16·1
25	Nitrobenzol	Dimethylanilin	15·9	0·0864	17·4
26	Nitrobenzol	Diäthylanilin	15·9	0·0864	23·0
27	Nitrobenzol	*o*-Toluidin	15·9	0·0864	14·9
30	Methylalkohol	Propylalkohol	5·4	0·033	9·7
31	Methylalkohol	Äthylalkohol	5·4	0·033	7·0
32	Ameisensäure	Essigsäure	4·75	0·031	6·95
28	*m*-Kresol	*o*-Toluidin	17·1	0·0892	14·9
29	Dimethylanilin	*m*-Kresol	17·4	0·1044	17·1
17	Chloroform	Aceton	9·1	0·0646	7·1
18	Äther	Chloroform	10·0	0·0781	9·1

Berechnung von W bei

Benzol	Tetrachlorkohlenstoff	11·1	0·0721	12·0
Äthylacetat	»	11·18	0·0787	12·0

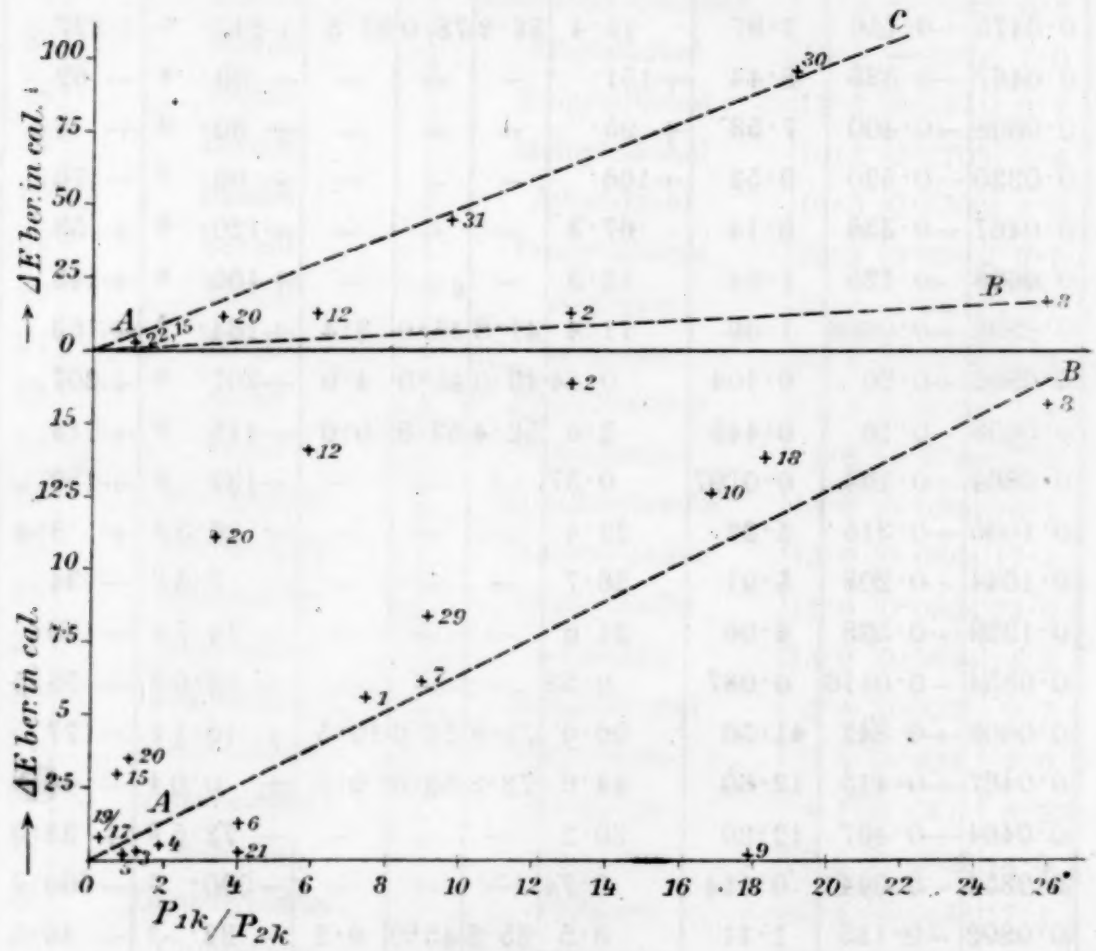
Siehe die Fußnoten 1 bis 8 auf p. 16 und 17.

b_2 in Liter	r	α in Liter-Atm.	Mischwärme W in Cal.	Kritischer Druck k_e der Komp.		Diff. der kritischen Drucke	W beobachtet	dW
				P_{1k}	P_{2k}			
0·0858	−0·134	—	—	—	—	—	− 8·5 [6]	− 8·5
0·0828	−0·094	0·38	2·7	—	—	—	+ 13·5 [6]	+ 10·8
0·0757	−0·014	0·012	0·07	40·0	58·0	18·0	− 20·1 [6]	− 20·2
0·0475	−0·156	1·97	15·4	52·2	78·0	25·8	+242· [6]	+227
0·0467	−0·538	8·44	+151·	—	—	—	+ 89· [6]	− 62
0·0608	−0·400	7·53	+ 95·	—	—	—	+ 99· [6]	+ 4
0·0330	−0·530	9·52	+166·	—	—	—	+ 96· [6]	− 70
0·0467	−0·336	6·14	67·3	—	—	—	+120· [6]	+ 53
0·0608	−0·135	1·64	12·3	—	—	—	+160· [6]	+148
0·0892	+0·0396	1·99	11·4	41·6	45·0	3·4	+164· [3]	+153
0·0892	+0·26	0·104	0·44	49·0	45·0	4·0	+207· [3]	+207
0·0608	−0·16	0·445	3·5	52·4	53·3	0·9	+118· [3]	+114
0·0864	+0·193	0·0797	0·37	—	—	—	+132· [3]	+132
0·1035	+0·315	5·22	23·4	—	—	—	+ 26·8 [3]	+ 3·4
0·1044	+0·208	5·91	26·7	—	—	—	− 7·3 [3]	− 34
0·1329	+0·538	6·96	21·6	—	—	—	− 14·7 [3]	− 36
0·0854	−0·0116	0·087	0·53	—	—	—	+ 58·0 [3]	+ 58·5
0·0608	+0·842	41·50	96·0	72·8	53·3	19·5	+ 19·1 [3]	− 77
0·0467	+0·415	12·60	44·6	72·8	63·0	9·8	± 0·0 [4]	− 44·6
0·0464	+0·497	12·20	39·2	—	—	—	+ 72·5 [3]	+ 33·3
0·0854	−0·044	0·114	0·74	—	—	—	−590· [3]	−590·7
0·0892	−0·145	1·11	8·5	35·8	45·0	9·2	− 32· [3]	− 40·5
0·0563	−0·130	0·015	0·11	54·9	52·2	0·7	−360· [6]	−360
0·0646	−0·173	1·76	14·1	36·5	54·9	18·4	−685· [5]	−699

der Siedetemperatur.

0·0787	+0·0833	0·318	1·70					
0·0781	−0·008	0·039	0·24					

Betrachten wir zunächst unter Annahme normalen Verhaltens der Komponenten die Abhängigkeit der berechneten positiven Wärmetönungen vom Unterschied der kritischen Drucke der Komponenten, so sehen wir, daß im großen ganzen die berechneten positiven Mischungswärmen, wie die graphische Darstellung in Fig. 1 es zeigt, mit steigendem Unterschied der kritischen Drucke der Komponenten zunehmen und andrerseits sich dem Nullwert nähern, wenn der



Unterschied der kritischen Drucke der Komponenten sich dem Nullwert nähert.

Die Proportionalität beider Größen würde etwa annähernd durch die Gerade *AB* in Fig. 1 dargestellt. Wie wir aber sehen, fallen zahlreiche Punkte außerhalb der Linie. Vornehmlich sind es solche, die sich auf Systeme mit einer oder zwei assoziierten Komponenten beziehen. Es sind jedoch auch einige darunter, die sich auf Systeme mit normalen Komponenten beziehen. Sie ordnen sich zum Teil um eine zweite Gerade, etwa *AC*. Nach dem früher Gesagten ist der

Mangel an strenger Proportionalität zwischen dP_k und dem berechneten ΔE auch bei normalem Verhalten normaler Komponenten nicht verwunderlich, abgesehen von dem Einfluß des Fehlers in der Bestimmung der kritischen Drucke und der Werte von a und b der Komponenten im flüssigen Zustande, infolge der Tatsache, daß die Werte von a und b temperatur- und volumvariabel sind. Denn nur, wenn a und b wahre Konstante wären oder im Verhältnis $a : b^2$ mit der steigenden Temperatur anstiegen, wäre eine strenge Proportionalität zu erwarten. Immerhin können wir die van Laarsche Ansicht dahin als Grenzgesetz ansprechen, daß bei geringem Unterschied der kritischen Drucke normaler Komponenten bei normalem Verhalten derselben in dem Gemisch die Mischungswärmen nur wenig von Null verschieden sein werden.

Vergleichen wir nun die experimentell gefundenen Werte der Mischungswärmen mit den berechneten, so sehen wir folgendes: Von den Gemischen je zweier Kohlenwasserstoffe verhalten sich, wenn wir einen Fehler von $\pm 5 \cdot 0$ Calorien pro Mol in die Fehlergrenze fallend annehmen und dies weniger auf Grund der experimentellen Bestimmung als vielmehr infolge der Fehler in der Berechnung der Werte a und b, so sehen wir, daß sich innerhalb der Grenze normal verhalten die Systeme der drei isomeren Xylole, sowie die Systeme Chlorbenzol—Brombenzol, Benzol—Äthylenchlorid und Dimethylanilin—*m*-Xylol. In den Systemen Benzol mit Toluol, beziehungsweise Xylol ist die positive Mischungswärme größer als sich berechnet; im System Hexan—Octan ist der Unterschied zwischen der experimentell bestimmten negativen und der berechneten positiven Mischungswärme nicht unerheblich. Hier dürfte vielleicht eine fehlerhafte Bestimmung der Mischungswärme vorliegen, da ein anormales Verhalten der Komponenten unwahrscheinlich ist. Normales Verhalten zeigen von den Systemen zweier Ester auch die Systeme: Äthylacetat—Methylacetat, Äthylacetat—Amylformiat, Amylformiat—Propylacetat, sowie schließlich das System Nitrobenzol—Monoäthylanilin.

In Fällen, in denen die Existenz einer Verbindung zwischen den Komponenten in flüssigem Zustand wahrscheinlich ist, wie z. B. bei den Systemen *m*-Kresol—*o*-Toluidin, *m*-Kresol—Anilin und *m*-Kresol—Dimethylanilin, beobachteten wir eine unverhältnismäßig große negative Mischungswärme. Ein Gleiches ist der Fall bei den Systemen Äther——Chloroform und Aceton—Chloroform, wie im besonderen hier auch auf die Existenz einer Verbindung geschlossen werden muß.[1] Aber auch in allen übrigen Fällen, wo die negativen Mischungswärmen erheblich kleiner sind, dürfen wir die Bildung von endothermen Verbindungen annehmen. Es ist dann eben entweder die Bildungswärme der Verbindung als solche kleiner als in den früher erwähnten Fällen, oder ist der Konzentrationsbetrag, mit dem die Verbindung in den Mischungen vorliegt, kleiner, oder trifft beides zu. So scheinen von Estern Äthylacetat mit Trichloracetat und Äthylbenzoat exotherme Komplexe zu liefern. Im System Äthylacetat—Amylacetat, wo der Mischungsvorgang mit einer erheblich großen Wärmeabsorption verbunden ist, wäre die Annahme endothermer Komplexe naheliegend, da hier isothermer Zerfall assoziierter Komplexe nicht anzunehmen ist.

Die Systeme Nitrobenzol—Dialkylamine zeigen negative Mischungswärmen, also Neigung zur Bildung von Verbindungen. Hingegen zeigen Nitrobenzol mit Anilin und *o*-Toluidin erheblich größere positive Wärmetönungen, als sich berechnet. Es tritt hier eben der isotherme Zerfall der assoziierten Mole der einen Komponenten (Anilin) als bestimmend für die Mischungswärme in den Vordergrund, ebenso wie in den Systemen *m*-Kresol—Benzol, beziehungsweise Toluol. Hier ist der isotherme Zerfall der einen Komponente *m*-Kresol mit der Verdünnung des Systems bei Zugabe des betreffenden

[1] Es ist beachtenswert, daß in dem System Aceton—Chloroform die kritischen Drucke der Komponenten gleich sind und trotzdem die positive Mischungswärme erheblich groß ist. Es ist dies aber durchaus nicht, wie Dolezalek (Zeitschr. für phys. Chem., *83*, 40) meinte, ein Widerspruch mit der van Laar'schen Theorie, weil eben hier nicht normales Verhalten der Komponenten vorliegt.

Kohlenwasserstoffes von vornherein anzunehmen und die positive Abweichung ist in den beiden, wie in den beiden obigen Fällen auf isothermen Zerfall der Komplexe zurückzuführen.

Eine stark positive Abweichung zeigt auch das System Anilin—Propylalkohol; obwohl Gleichheit der kritischen Drucke vorliegt, liegt hier wieder kein Widerspruch mit der van Laarschen Theorie vor, weil wir eben auf Zerfall der assoziierten Komplexe beider Komponenten in der Mischung schließen dürfen.

Im System Benzol—Tetrachlorkohlenstoff ist die positive Mischungswärme um 15·2 Calorien größer, als sich berechnet. In Analogie müssen wir annehmen, daß die eine Komponente, und zwar Tetrachlorkohlenstoff, assoziiert ist und in der Mischung die assoziierten Moleküle isotherm zerfallen.[1]

Einen gleichen Schluß bei den Systemen Benzol—Toluol und Benzol—*m*-Xylol zu ziehen, fühle ich mich zurzeit außerstande, da die Möglichkeit, die positive Abweichung auf endotherme Komplexbildung zurückzuführen, a priori nicht von der Hand zu weisen ist. Im System Hexan—Octan würde die negative Mischungswärme auf Bildung exothermer Komplexe deuten. Möglicherweise ist hier, wie erwähnt, die experimentelle Bestimmung fehlerhaft.

Eine besondere Stellung nehmen die Systeme Methylalkohol—Propylalkohol, Äthylalkohol—Propylalkohol ein. In diesen zwei Fällen sind beide Komponenten assoziiert und müßte nach obigem auf erhebliche positive Abweichung geschlossen werden. Man beobachtet aber eine erheblich negative Abweichung, was also auf Bildung von Verbindung hindeutet. Es muß also in diesen Fällen neben Zerfall assoziierter Komplexe in der Mischung Bildung von exothermen Verbindungen eintreten. Die dieser entsprechende Wärmeentwicklung wirkt überkompensierend über die Summe der auf Beeinflussung der van der Waal'schen Konstanten und den

[1] Dolezalek (Zeitschr. für phys. Chem., *64*, 735) schließt aus dem positiven Verlauf der Dampfdruckkurve auf teilweise Assoziation der Moleküle des Tetrachlorkohlenstoffes. Ich komme auf diesen Fall in der folgenden Mitteilung noch zurück.

Zerfall assoziierter Komplexe zurückzuführenden positiven Wärmetönung, so daß in beiden Fällen negative Abweichungen resultieren. Im ersten Falle: Methylalkohol—Propylalkohol ist die Mischungswärme noch positiv, aber erheblich kleiner als berechnet; im Fall: Äthylalkohol—Propylalkohol führt die gegenseitige Kompensation gerade zum Nullwert der Mischungswärme. Ganz Ähnliches beobachtet man in den Systemen von Hexan beziehungsweise Benzol einerseits und Alkoholen andrerseits. Während bei niedrigen Gliedern der Alkoholreihe die Abweichungen der beobachteten und berechneten Mischungswärmen negativ sind, sind sie bei den höheren Gliedern der Alkoholreihe positiv. Im System Essigsäure—Ameisensäure, einem System mit zwei assoziierten Komponenten, ist die Abweichung naturgemäß positiv.

Ich will nicht schließen, ohne nochmals darauf verwiesen zu haben, daß im Falle Vorliegens assoziierter Komponenten diese auf die berechneten Werte der Mischungswärmen gestützten Diskussionen nur mit allem Vorbehalt zu Schlüssen in qualitativer Richtung zu verwenden sind, weil ja für Systeme solcher Komponenten die Berthelot'sche Gleichung gewiß nicht und damit auch die van Laar'sche Formel für die Mischungswärmen nicht zutrifft, wie van Laar ja betont hat. Als positives Resultat unserer Diskussionen besteht aber der Schluß, bei negativer Mischungswärme mit dem Auftreten von exothermen Verbindungen mit großer Sicherheit zu rechnen, erhebliche positive Abweichungen der berechneten und beobachteten Mischungswärmen auf isothermen Zerfall assoziierter exothermer, beziehungsweise Bildung endothermer Komplexe zurückzuführen, sowie die Erkenntnis, daß wir die folgenden Systeme: *m*-Xylol—*o*-Xylol, *o*-Xylol—*p*-Xylol, *p*-Xylol—*m*-Xylol, Benzol—Äthylenchlorid, Chlorbenzol—Brombenzol, Dimethylanilin—*m*-Xylol, Äthylacetat—Methylacetat, Propylacetat—Amylformiat, sowie Nitrobenzol—Monoäthylanilin mit ziemlicher Sicherheit als Systeme normaler Komponenten normalen Verhaltens in den Mischungen auf Grund des Studiums der Mischungswärmen bezeichnen, also als Standardsysteme für das Studium der verschiedenen Eigenschaftskurven ansprechen dürfen.

Über Derivate des Isatins und des Dioxindols

(VI. Mitteilung[1])

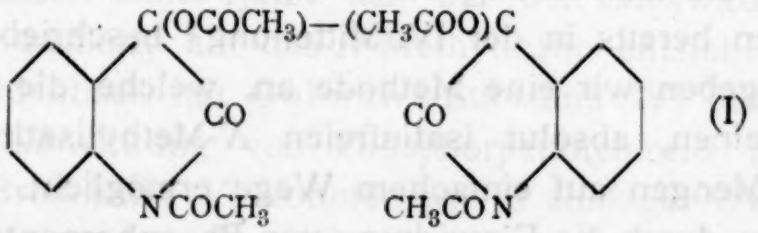
Von

Moritz Kohn und Alfons Ostersetzer

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. Oktober 1915)

Die reduzierende Acetylierung des Isatins führt, wie der eine von uns in Gemeinschaft mit A. Klein vor etwa drei Jahren mitteilen[2] konnte, zu einem Tetraacetylderivat $C_{16}H_8O_4N_2(CH_3CO)_4$, welches als



(I)

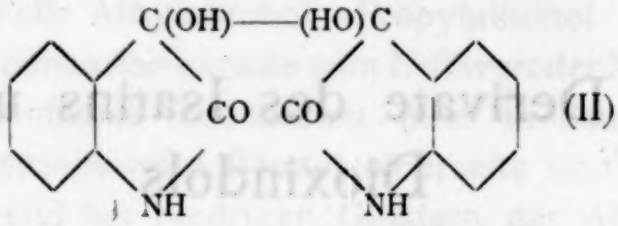
formuliert werden mußte. Da die Reduktion des Isatins unter den verschiedensten Versuchsbedingungen nur entweder das Isatyd, das Produkt einer sehr gemäßigten Reduktion, oder

---

[1] I. Mitteilung: M. Kohn, Eine neue Gruppe substituierter Dioxindole, Monatshefte für Chemie, 1910, p. 747 u. f.; II. Mitteilung: M. Kohn und A. Ostersetzer, Einige neue Abkömmlinge des Dioxindols, Monatshefte, 1911, p. 753 u. f.; III. Mitteilung: M. Kohn und A. Klein, Studien über Reaktionen der Isatine, Monatshefte, 1912, p. 929 u. f.; IV. Mitteilung: M. Kohn und A. Ostersetzer, Zur Kenntnis der 1-Methylisatine, Monatshefte, 1913, p. 787 u. f.; V. Mitteilung: M. Kohn und A. Ostersetzer, Über Derivate des Isatins und des Dioxindols, Monatshefte, 1913, p. 1741 u. f.

[2] M. Kohn und A. Klein, Monatshefte für Chemie, 1912, p. 929 u. f.

das Dioxindol, das Produkt einer weitergehenden Reduktion, liefert, wurde das genannte Tetraacetylderivat als das Tetraacetylisatyd aufgefaßt. Hieraus wurde für das Isatyd selbst die alte Pinakonformel



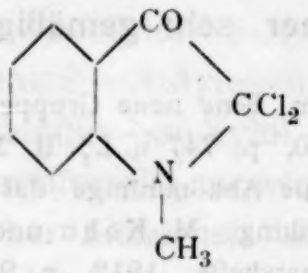
(II)

hergeleitet. Es müßte demgemäß auch aus Isatyd bei der Acetylierung das Tetraacetylderivat I entstehen. Diesen Nachweis haben wir nunmehr erbracht.

Wir haben uns überzeugt, daß die Acetylierung des Isatyds zu einem Körper führt, der völlig identisch ist mit dem Produkte der reduzierenden Acetylierung des Isatins. Die Acetylierung des Isatyds mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat hat Heller[1] bereits vor einer Reihe von Jahren ausgeführt. Er gibt an, daß hierbei mehrere Körper, darunter auch ein bei 226 bis 227° schmelzender, entstehen. Letztere Substanz war wohl das Tetraacetylisatyd (Fp. 222°). Analysen seiner Acetylprodukte hat Heller nicht ausgeführt.

Für die Darstellung des *N*-Methylisatins findet sich ein Verfahren bereits in der IV. Mitteilung[2] beschrieben. Im folgenden geben wir eine Methode an, welche die Darstellung völlig reinen, absolut isatinfreien *N*-Methylisatins auch in großen Mengen auf einfachem Wege ermöglicht.

Dem durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das *N*-Methylisatin entstehenden Dichlorid wurde früher[3] die Struktur



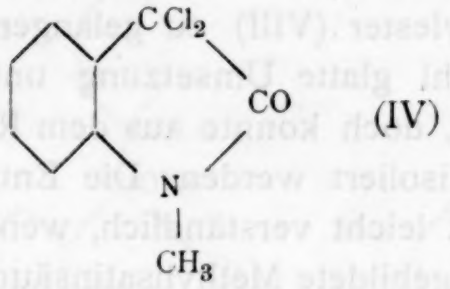
(III)

[1] Berl. Ber., *37*, 945 (1904).

[2] M. Kohn und A. Ostersetzer, Monatshefte für Chemie, 1913, p. 787 u. f.

[3] M. Kohn und A. Klein, Monatshefte für Chemie, 1912, p. 932.

zugeschrieben, während die andere Eventualität

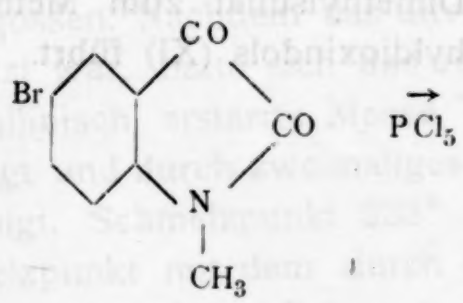


(IV)

mit Rücksicht auf die Unlöslichkeit des Körpers in Lauge ausgeschlossen schien. Wir sind jedoch seither aufmerksam geworden, daß unser Dichlorid nahezu den gleichen Schmelzpunkt (142—145° unkorr.) besitzt wie das von Colman[1] entdeckte, bei 145 bis 147° schmelzende Dichlormethyloxindol, welchem Colman, da es bei der Einwirkung von Lauge methylisatinsaures Kalium gibt, die Struktur IV zuschreibt. Bei der neuerlichen Untersuchung der Einwirkung von Lauge auf unser Dichlorid konnten wir uns überzeugen, daß die frühere Beobachtung über die Indifferenz der Substanz gegen Lauge völlig richtig ist, wofern kalte Laugen zur Einwirkung kommen, daß hingegen beim Erwärmen mit Laugen methylisatinsaures Kalium entsteht.

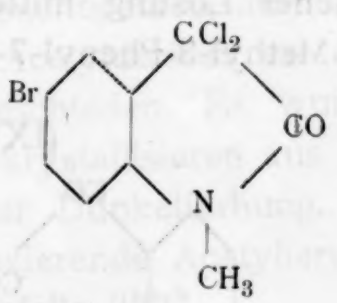
Wir müssen daher jetzt das bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das *N*-Methylisatin entstehende Dichlorid als identisch mit Colman's Substanz (IV) betrachten. Durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das 1-Methyl-5-Bromisatin (V) konnten wir in analoger Weise das Dichlorid (VI)

(V)



$\xrightarrow{PCl_5}$

(VI)



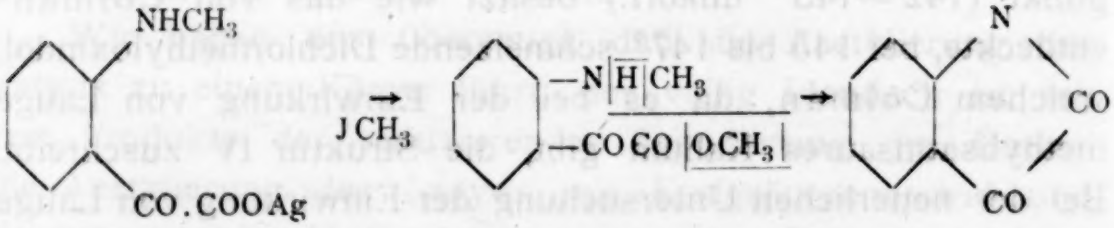
erhalten.

---

[1] Annalen, *248*, 116.

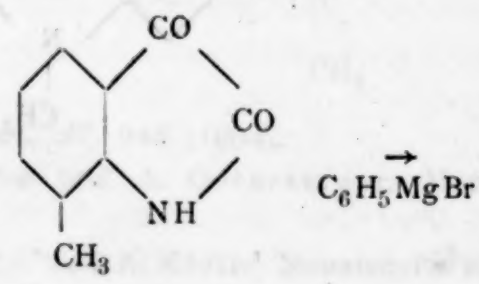
Wir haben ferner versucht, durch Einwirkung von Jodmethyl auf das methylisatinsaure Silber (VII) zum Methylisatinsäuremethylester (VIII) zu gelangen. Wir haben beobachtet, daß wohl glatte Umsetzung unter Abscheidung von Jodsilber erfolgt, doch konnte aus dem Reaktionsgemisch nur *N*-Methylisatin isoliert werden. Die Entstehung des Methylisatins erscheint leicht verständlich, wenn man sich vorstellt, daß der primär gebildete Methylisatinsäuremethylester Methylalkohol abspaltet.

(VII) (VIII)

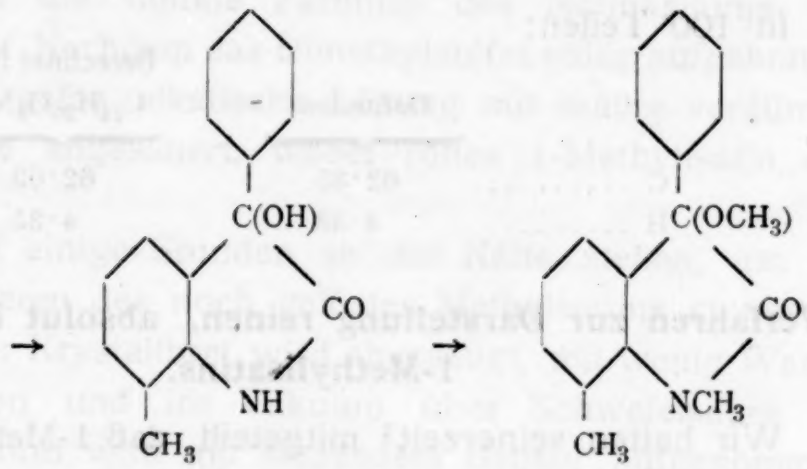


In den früheren Abhandlungen ist der Nachweis geführt worden, daß die bei der Grignard'schen Reaktion auf das Isatin entstehenden 3-substituierten Dioxindole bei der Methylierung mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung Methyläther der 1-Methyl-3-substituierten Dioxindole liefern. Wir haben es nicht für überflüssig gehalten, zu prüfen, ob der gleiche Reaktionsverlauf sich abwickelt, wenn man nicht vom Isatin selbst, sondern von einem in der *o*-Stellung zur Imidogruppe substituierten Isatin ausgeht. Wir haben hiezu das 7-Methylisatin (IX) verwendet. Bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das 7-Methylisatin wurde das 3-Phenyl-7-Methyldioxindol (X) erhalten, dessen Methylierung in alkalischer Lösung mittels Dimethylsulfat zum Methyläther des 1-Methyl-3-Phenyl-7-Methyldioxindols (XI) führt.

(IX)



(X) (XI)



Der Eintritt einer Methylgruppe in die *o*-Stellung (7-Stellung) zur Imidogruppe hat somit keinen Einfluß auf die normale Reaktionsfolge.

Acetylierung des Isatyds.

Nach Heller's[1] Angabe wurde Isatyd durch Reduktion von Isatin mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung und Verdünnen des Reaktionsgemisches nach vollendeter Reduktion mit Wasser dargestellt. Zur vollständigen Ausscheidung des Isatyds wurde mehrere Tage stehen gelassen, das Isatyd abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute $3 \cdot 5\,g$ aus $5\,g$ verarbeiteten Isatins. Das so gewonnene Isatyd wurde durch zweistündiges Kochen am Rückflußkühler mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im Ölbad acetyliert. Dabei war das Isatyd vollständig in Lösung gegangen. Nach beendigter Acetylierung wurde die erkaltete Flüssigkeit in viel Wasser eingegossen. Nachdem das unverbrauchte Essigsäureanhydrid zersetzt war, hatte sich das rohe Acetylderivat als rötliche, krystallinisch erstarrte Masse abgeschieden. Es wurde abgesaugt und durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Schmelzpunkt 222° unter Dunkelfärbung. Mischschmelzpunkt mit dem durch reduzierende Acetylierung des Isatins entstehenden Präparat gleichfalls 222°.

---

[1] Berl. Ber., *37*, 943 (1904).

0·1855 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten 0·4241 *g* CO_2 und 0·0736 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{20}O_8N_2$
C	62·35	62·03
H	4·43	4·35

Verfahren zur Darstellung reinen, absolut isatinfreien 1-Methylisatins.

Wir hatten seinerzeit[1] mitgeteilt, daß 1-Methylisatin sich erhalten läßt, wenn man Isatin mit der berechneten Menge methylalkoholischen Kalis in das *N*-Methylisatinkalium überführt und den dunklen Brei des Kaliumsalzes mit Dimethylsulfat umsetzt. Die letztere Reaktion verläuft äußerst stürmisch und ist daher für die Verarbeitung größerer Mengen nicht geeignet.

Vor uns hatten Friedländer und Kielbasinski[2] ein Verfahren zur Darstellung des 1-Methylisatins durch Methylierung einer wässerigen Lösung des Isatins in Kalilauge mittels Dimethylsulfat angegeben. Wir haben uns jedoch überzeugt, daß Auflösungen von Isatin in wässeriger Kalilauge, welche bereits eine rein gelbe Farbe angenommen hatten, mithin nur isatinsaures Kalium enthalten, nicht mit Dimethylsulfat reagieren.

Hingegen erfolgt Methylierung, wenn in der wässerig-alkalischen Lösung Isatinkalium vorhanden ist, was an der rötlich-violetten Färbung der Flüssigkeit kenntlich ist. Um demnach Isatin mit Dimethylsulfat in Gegenwart von wässerigem Kali zu methylieren, muß man dafür Sorge tragen, daß das Isatinkalium, bevor es noch durch weitere Wasseraufnahme in das isatinsaure Kalium umgewandelt ist, mit Dimethylsulfat zu reagieren Gelegenheit hat. Dies läßt sich verwirklichen, wenn man Isatin (1 Mol.) mit Dimethylsulfat ($1^1/_2$ Mol.) zusammenbringt, Wasser hinzufügt (zehnfache Gewichtsmenge des verarbeiteten Isatins), in kleinen Anteilen mit 10prozentiger

---

[1] M. Kohn und A. Ostersetzer, Monatshefte für Chemie, 1913, p. 789.

[2] Berl. Ber., *44*, 3103.

Kalilauge versetzt und nach jedem Zusatz von Lauge energisch schüttelt, bis die dunkle Färbung des Isatinkaliums verschwunden ist. Nachdem das Dimethylsulfat völlig aufgebraucht ist, wird die gelbe alkalische Lösung mit mäßig verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei rohes 1-Methylisatin sich ausscheidet.

Man läßt einige Stunden in der Kälte stehen, um das Auskrystallisieren des noch gelösten Methylisatins zu vervollständigen. Der Krystallbrei wird abgesaugt, mit wenig Wasser nachgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Hierauf wird mit siedendem Benzol aufgenommen, welches unverändertes Isatin nur in geringer Menge löst, während Methylisatin leicht in Lösung geht und beim Erkalten auskrystallisiert.

Dieses aus Benzol umkrystallisierte Methylisatin ist noch durch Isatin verunreinigt, denn es läßt beim Übergießen mit Kalilauge immer zunächst die dunkelrot-violette Färbung des Isatinkaliums hervortreten, während absolut isatinfreies 1-Methylisatin sich in Kali sofort mit rein gelber Farbe löst. Zur Reinigung wird das getrocknete, aus der benzolischen Lösung nach dem Verjagen des Benzols zurückgebliebene, noch etwas Isatin enthaltende Methylisatin durch Kochen mit Wasser unter Zusatz der erforderlichen Menge Barythydrat in methylisatinsaures Barium[1] übergeführt, welches aus der heiß gesättigten filtrierten Lösung auskrystallisiert. Das reine Bariumsalz wird nach dem Erkalten abgesaugt und mit Salzsäure (1:1) zersetzt. Das Methylisatin wird abgesaugt, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Das nunmehr erhaltene Präparat ist absolut rein und gibt beim Übergießen mit Kali keine rotviolette Färbung.

Verhalten des Dichlorids $C_9H_7ONCl_2$ (IV) zu Kalilauge.

Beim Erwärmen mit 10prozentiger Kalilauge geht das Dichlorid mit gelber Farbe allmählich zum größten Teil in Lösung. Versetzt man die filtrierte Lösung mit einer ver-

---

[1] M. Kohn und A. Ostersetzer, Monatshefte für Chemie, 1913, p. 1743.

dünnten Säure in mäßigem Überschuß, so erfolgt Rotfärbung und bald krystallisiert Methylisatin aus. Dasselbe läßt sich durch Umkrystallisieren aus Wasser leicht in den charakteristischen roten Nadeln vom Schmelzpunkt 132° erhalten.

Überführung des Dichlormethyloxindols in Methylisatin durch Kochen mit Wasser.

Auch durch bloßes Kochen mit Wasser läßt sich das Dichlorid in Methylisatin[1] umwandeln. Kocht man das Dichlorid mit der 20fachen Gewichtsmenge Wasser unter Rückfluß 2 Stunden lang, so erhält man eine rote Lösung, welche, nachdem die geringe Menge der ausgeschiedenen harzigen Verunreinigungen durch Filtration beseitigt ist, beim Erkalten eine Krystallisation von Methylisatin liefert. Dasselbe wird durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser rein vom Fp. 132° erhalten.

Dichlormethyl-5-Bromoxindol (VI).

1-Methyl-5-Bromisatin[2] wird mit der äquimolekularen Menge Phosphorpentachlorid unter Zusatz einer geringen Menge Benzol bis zur Beendigung der Reaktion[3] erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird in Wasser eingetragen, Kalilauge bis zur bleibenden, deutlich alkalischen Reaktion hinzugegeben und sodann das Rohprodukt abgesaugt. Durch Umkrystallisieren aus Weingeist erhält man eine graue, pulverige Krystallmasse.

0·1772 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten 0·2347 *g* CO_2 und 0·0303 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6ONCl_2Br$
C	36·12	36·61
H	1·91	2·05

[1] Colman, Ann., *248*, 116—117.

[2] M. Kohn und A. Ostersetzer, Monatshefte für Chemie, 1913, p. 790.

[3] M. Kohn und A. Klein, Monatshefte für Chemie, 1912, p. 938.

Die Substanz verfärbt sich beim Erhitzen von etwa 100° an und ist, nachdem viel früher Erweichung eingetreten ist, um 126° herum geschmolzen.

Einwirkung von Jodmethyl auf methylisatinsaures Silber.

Vakuumtrockenes methylisatinsaures Silber[1] (1 Mol.) wurde mit $1^1/_2$ Molen Jodmethyl, das mit der drei- bis vierfachen Gewichtsmenge absoluten Äthers verdünnt war, übergossen und das Gemisch im Wasserbade unter Rückfluß im lebhaften Sieden erhalten. Die Masse wurde mit einem Glasstabe mehrmals umgerührt und häufig umgeschüttelt. Nach Ablauf einer Stunde wurde der Kolbeninhalt mit absolutem Äther verdünnt und neuerlich zum Sieden erhitzt, um aus dem gebildeten Jodsilber die organische Substanz zu extrahieren. Die filtrierte ätherische Lösung hinterließ jedoch beim Eindunsten nur einen sehr geringen Rückstand. Deshalb wurde das Jodsilber mit siedendem Benzol extrahiert. Schon beim Erkalten schieden sich aus der Benzollösung rote, nadelige Krystalle aus, deren Menge sich beim Abdunsten des Benzols noch vermehrte. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurde die Substanz in prächtigen roten Nadeln erhalten, die durch ihren Schmelzpunkt (132°) als 1-Methylisatin identifiziert wurden.

3-Phenyl-7-Methyldioxindol (X).

Das erforderliche *o*-Methylisatin (7-Methylisatin) wurde nach der Vorschrift von R. Bauer[2] ausgehend vom *o*-Toluidin bereitet. 1 Mol. des 7-Methylisatins wurde in Form einer ätherischen Suspension mit 2 Molen ätherischer Phenylmagnesiumbromidlösung umgesetzt. Nach dem Zerlegen der Magnesiumdoppelverbindung mit verdünnter Schwefelsäure wurde der Äther auf dem Wasserbade verjagt und sodann dem Rückstande noch anhaftendes Benzol und Diphenyl mit Wasserdampf abgeblasen. Wegen der sehr geringen Löslich-

[1] M. Kohn und A. Klein, Monatshefte für Chemie, 1912, p. 939 und 940.

[2] Berl. Ber., *40*, 2656 (1907).

keit des *o*-Methylisatins in Äther sowie in Wasser war das nach der Wasserdampfdestillation erhaltene Rohprodukt stets mit *o*-Methylisatin ziemlich verunreinigt, daher stark rot gefärbt. Wir konnten diese Verunreinigung größtenteils beseitigen, indem wir das feingepulverte und im Vakuum über Schwefelsäure scharf getrocknete, *o*-Methylisatin enthaltende, rohe 3-Phenyl-7-Methyldioxindol neuerlich mit Magnesiumphenylbromid in Äther reagieren ließen.[1] Nach der Zerlegung des Reaktionsgemisches mit verdünnter Schwefelsäure und Entfernung des Äthers, Benzols und Diphenyls in der eben geschilderten Weise wurde nunmehr ein wesentlich reineres Präparat gewonnen. Für die Analyse wurde die Substanz aus stark wasserhaltigem Alkohol umkrystallisiert.

0·1854 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten 0·5100 *g* CO_2 und 0·0897 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{13}O_2N$
C	75·02	75·26
H	5·41	5·48

Das 3-Phenyl-7-Methyldioxindol krystallisiert aus heißen wässerig-alkoholischen Lösungen beim Erkalten in kurzen Nädelchen, welche vakuumtrocken bei 174° schmelzen.

Methyläther des 1-Methyl-3-Phenyl-7-Methyldioxindols (XI).

Alkalische Lösungen des 3-Phenyl-7-Methyldioxindols geben beim Schütteln mit Dimethylsulfat zunächst harzige Ausscheidungen, welche allmählich krystallinisch erstarren. Für die Analysen wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

I. 0·3162 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten bei der Methoxylbestimmung unter Zusatz von Essigsäureanhydrid 0·2512 *g* Jodsilber.

II. 0·3294 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten in der gleichen Weise 0·2726 *g* Jodsilber.

---

[1] Dieses Verfahren ist wohl immer dort empfehlenswert, wo die Rohprodukte der Grignard'schen Reaktion durch Isatin stark verunreinigt sind. Die Reinigung der Rohprodukte wurde früher stets nur durch oftmaliges Umkrystallisieren vorgenommen, wobei Substanzverluste unvermeidlich sind.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{17}O_2N$
	I	II	
CH_3 an O.....	5·08	5·29	5·62

Beim Erkalten der heißen wässerig-alkoholischen Lösungen des Methyläthers des 1-Methyl-3-Phenyl-7-Methyldioxindols trübt sich zunächst die Flüssigkeit, indem die ersten Anteile sich ölig ausscheiden, worauf rasch Krystallisation erfolgt und ein Haufwerk von glänzenden Nadeln anschießt. Die Substanz schmilzt bei 97°.

Die Ausführung dieser Arbeit ist durch eine Subvention aus der Ponti-Widmung der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften ermöglicht worden, wofür wir auch an dieser Stelle unseren ergebensten Dank zum Ausdruck bringen.

Umsetzungen von Lactonen

(II. Mitteilung[1])

Von

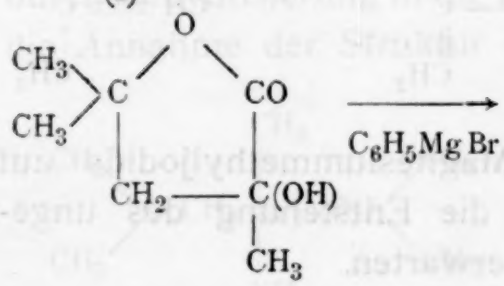
Moritz Kohn und Alfons Ostersetzer

Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. Oktober 1915)

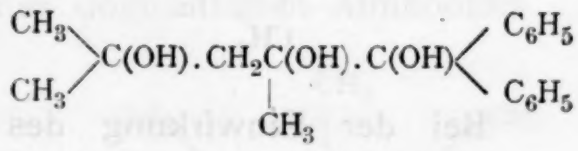
Aus den Produkten der Einwirkung des Phenylmagnesiumbromids auf das Lacton der 2, 4-Dimethylpentan-2, 4-diol-1-Säure (I) war, wie der eine von uns vor längerer Zeit mitteilen konnte, ein Körper $C_{19}H_{22}O_2$[2] isoliert worden, für den die Struktur eines tertiären Alkohols der Tetrahydrofuranreihe (III) in Betracht gezogen wurde. Die Entstehung dieses Körpers wurde durch Anhydrisierung des bei der Grignardschen Reaktion primär entstehenden Triols (II) erklärt:

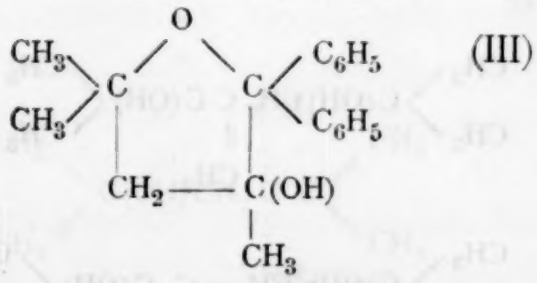
(I)



C_6H_5MgBr

(II)





(III)

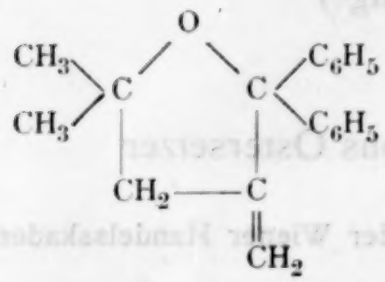
---

[1] I. Mitteilung: M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1913, p. 1729 u. f.

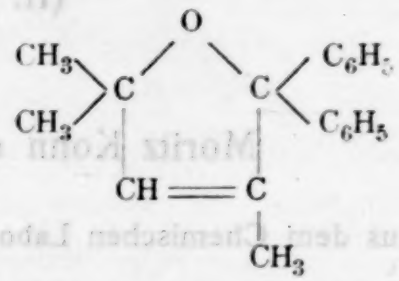
[2] M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1913, p. 1733 und 1735.

Mit dieser Auffassung steht das Verhalten der Substanz in vollem Einklang. Sie reagiert nicht mit Hydroxylamin und nicht mit Phenylmagnesiumbromid; hingegen spaltet sie leicht Wasser ab unter Bildung der ungesättigten Verbindung $C_{19}H_{20}O$, der wir auf Grund ihrer Bildungsweise die Konstitution (IV) oder (V) zuschreiben müssen.

(IV)

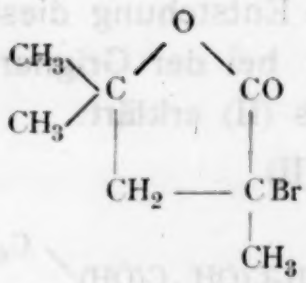


(V)

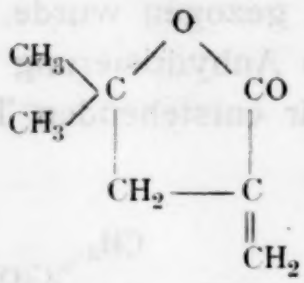


Das Oxylacton (I) läßt sich glatt in sein Acetat überführen. Durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure erhält man aus dem Oxylacton nicht das erwartete Bromlacton (VI), sondern in guter Ausbeute ein ungesättigtes Lacton $C_7H_{10}O_2$ (VII) oder (VIII).

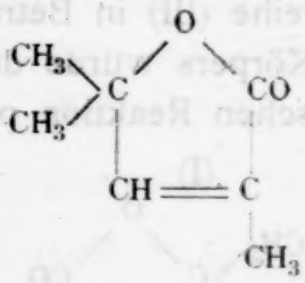
(VI)



(VII)

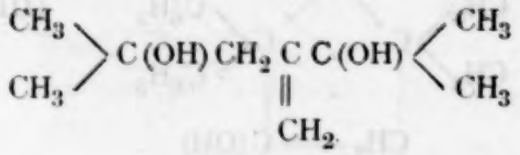


(VIII)

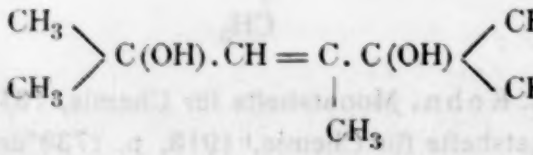


Bei der Einwirkung des Magnesiummethyljodids auf dieses ungesättigte Lacton war die Entstehung des ungesättigten Diols (IX) oder (X) zu erwarten.

(IX)

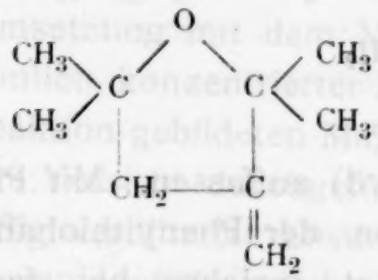


(X)

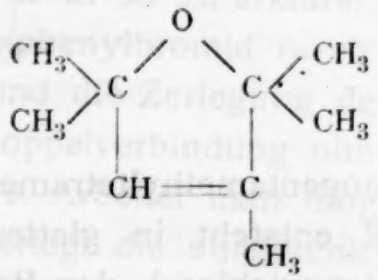


Wir haben das Diol bisher nicht in reiner Form isoliert, sondern das Rohprodukt durch Anhydrisierung mittels Schwefelsäure in sein Oxyd, ein ungesättigtes Tetrahydrofuranderivat (XI) oder (XII) umgewandelt:

(XI)

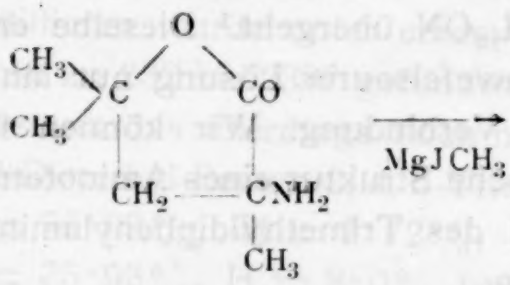


(XII)

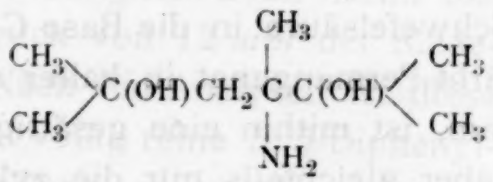


Es ist uns ferner gelungen, das durch Einwirkung des Magnesiummethyljodids auf das Lacton der 2-Amino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure (XIII) entstehende, bereits früher beschriebene 4-Amino-2, 4, 5-Trimethyl-2, 5-Hexandiol[1] (XIV)

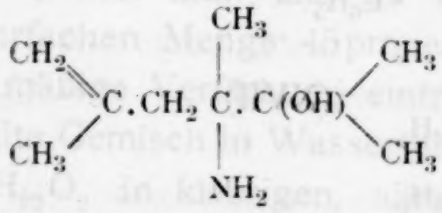
(XIII)



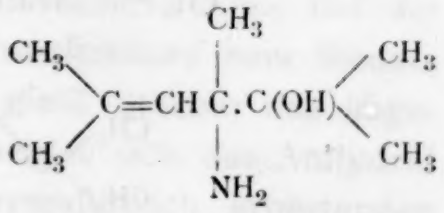
(XIV)



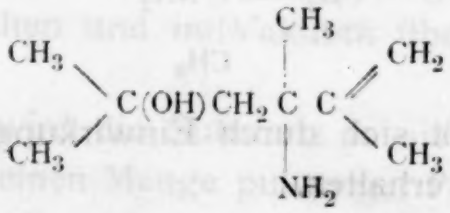
durch Anhydrisierung in die Base $C_9H_{19}ON$ überzuführen. Gegen die Annahme der Struktur eines ungesättigten Aminodiols



oder



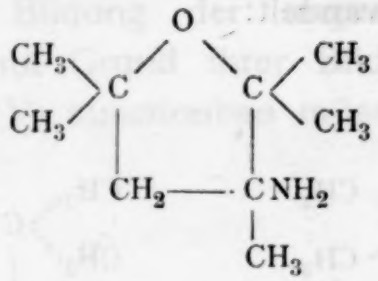
oder



---

[1] M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1913, p. 1737.

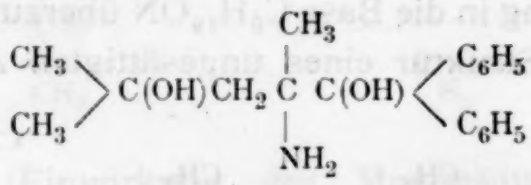
für diese Base spricht vor allem ihr verhältnismäßig niedriger Siedepunkt. Deshalb sowie aus Analogiegründen müssen wir sie als das Aminotetrahydrofuranderivat (XV)



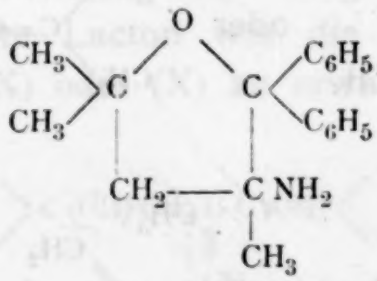
(XV)

(Aminopentamethyltetramethylenoxyd) auffassen. Mit Phenylsenföl entsteht in glatter Reaktion der Phenylthioharnstoff, mit Benzylchlorid das Benzylderivat, welches bei der Einwirkung von salpetriger Säure das Nitrosamin liefert.

In der ersten Abhandlung hatte der eine von uns bereits berichtet, daß das Rohprodukt der Einwirkung von Magnesiumphenylbromid auf das Lacton der 2-Amino-2, 4-Dimethylpentan-4-ol-1-Säure (XIII), das 5, 5-Diphenyl-2, 4-Dimethylpentan-4-Amino-2, 5-diol (XVI) durch Anhydrisierung mittels Schwefelsäure in die Base $C_{19}H_{23}ON$ übergeht.[1] Dieselbe entfärbt Permanganat in kalter schwefelsaurer Lösung nur langsam, ist mithin eine gesättigte Verbindung. Wir können ihr daher gleichfalls nur die zyklische Struktur eines Aminotetrahydrofuranderivates (XVII) (d. i. des Trimethyldiphenylaminotetramethylenoxyds) zuschreiben.



(XVI)



(XVII)

Auch hier läßt sich durch Einwirkung von Phenylsenföl der Thioharnstoff erhalten.

---

[1] M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1913, p. 1738.

Einwirkung von Magnesiumphenylbromid auf das Lacton der 2, 4-Dimethylpentan-2, 4-diol-1-Säure.

Daß bei den früheren Versuchen über die Einwirkung des Magnesiumphenylbromids auf das Oxylacton sofort der Körper $C_{19}H_{22}O_2$ erhalten wurde, ist wohl so zu erklären, daß die Umsetzung mit dem Magnesiumphenylbromid rasch und in ziemlich konzentrierter Lösung und die Zerlegung der bei der Reaktion gebildeten Magnesiumdoppelverbindung ohne besondere Vorsicht durchgeführt wurde. Arbeitet man hingegen in mäßig verdünnter Lösung und zerlegt die ausgeschiedene Magnesiumdoppelverbindung unter Kühlung mit verdünnter Essigsäure, so erhält man nach dem Verjagen des Äthers ein dickes Öl, welches bei der Destillation im Vakuum zunächst einen hauptsächlich aus Diphenyl bestehenden Vorlauf liefert. Sodann geht die Hauptfraktion unter einem Druck von 14 *mm* zwischen 230 und 240° als dicke, ganz schwach gelb gefärbte, beim Erkalten glasig erstarrende Flüssigkeit über. Beim Redestillieren wurde unter einem Druck von 12 *mm* der Siedepunkt zu 232 bis 238° gefunden. Nach den Analysen ist diese Substanz das allerdings noch nicht völlig reine 5, 5-Diphenyl-2, 4-Dimethyl-Pentan-2, 4, 5-Triol. Denn es wurde gefunden $C = 76{\cdot}93\%$, $H = 7{\cdot}72\%$, während sich für $C_{19}H_{24}O_3$ $C = 75{\cdot}93\%$, $H = 8{\cdot}0\%$ berechnet.

Darstellung und Eigenschaften des Körpers $C_{19}H_{22}O_2$ (III).

Erhitzt man das im Vakuum destillierte Triol mit der mehrfachen Menge 45prozentiger Schwefelsäure zum Sieden, bis mäßige Verfärbung eintritt, und gießt sodann das abgekühlte Gemisch in Wasser ein, so scheidet sich das Anhydrid $C_{19}H_{22}O_2$ in klebrigen, allmählich krystallinisch erhärtenden Klumpen aus. Dieselben werden abgesaugt, gründlich mit Wasser nachgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Zur Reinigung wird die Substanz in siedendem Ligroin, welches mit einer kleinen Menge pulveriger Pottasche versetzt ist, um einen eventuell noch vorhandenen Rest von Schwefelsäure zu binden, gelöst. Beim Erkalten der heiß filtrierten

Lösung schießt der Körper in Nädelchen an, die meist drusenartig vereinigt sind. Schmelzpunkt 114 bis 115° (frühere Angabe[1] 113°).

Übrigens ist es zum Zwecke der Darstellung des Anhydrids $C_{19}H_{22}O_2$ durchaus nicht nötig, ein im Vakuum destilliertes Triol zu verwenden. Nach der Zersetzung der Magnesiumdoppelverbindungen mit verdünnter Essigsäure wird die ätherische Schichte abgehoben, zunächst mit Wasser, dann mit Pottaschelösung gewaschen und durch Abdestillieren vom Äther befreit. Der Rückstand wird, um anhaftenden Äther, Benzol, Diphenyl zu entfernen, der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das rohe Triol wird hierauf mit 45prozentiger Schwefelsäure in der bereits geschilderten Weise anhydrisiert.

Der Körper $C_{19}H_{22}O_2$ läßt sich auch bei gewöhnlichem Druck ohne wesentliche Zersetzung destillieren. Der Siedepunkt wurde bei 742 *mm* Druck zu 333 bis 335° (unkorr.) gefunden. Das Destillat ist wohl gelb gefärbt, erstarrt jedoch beim Erkalten vollständig.

Einwirkung von Hydroxylamin auf den Körper $C_{19}H_{22}O_2$.

1 Mol. $C_{19}H_{22}O_2$ wurde unter Zusatz von $1^1/_2$ Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und einer konzentrierten wässerigen Lösung von $1^1/_2$ Mol. Ätznatron sowie einer zur Erzielung einer homogenen Lösung eben ausreichenden Menge Alkohol 3 Stunden unter dem Rückflußkühler im Wasserbade zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit Wasser versetzt, so lange noch eine Fällung erfolgte. Die zuerst ölig abgeschiedene Substanz erstarrte bald krystallinisch. Sie wurde abgesaugt und getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin wurden Krystalle vom Schmelzpunkt 114 bis 115° erhalten, Mischschmelzpunkt mit reinem $C_{19}H_{22}O_2$ gleichfalls 114 bis 115°.

Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf den Körper $C_{19}H_{22}O_2$.

1 Mol. $C_{19}H_{22}O_2$ wurde in Form einer ätherischen Lösung in $1^1/_2$ Mol. ätherischer Phenylmagnesiumbromidlösung ein-

[1] M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1913, p. 1735.

fließen gelassen. Die Magnesiumdoppelverbindung wurde unter Kühlung mit verdünnter Essigsäure zerlegt, die ätherische Schichte abgehoben und mit Pottaschelösung gewaschen. Der nach dem Verjagen des Äthers erhaltene Rückstand wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, um Benzol und Diphenyl zu entfernen. Das nicht flüchtige Öl erstarrte beim Erkalten zu einem Krystallkuchen, der nach dem Absaugen und Trocknen aus Ligroin umkrystallisiert wurde. Schmelzpunkt 114 bis 115°.

Überführung des Körpers $C_{19}H_{22}O_2$ in den Körper $C_{19}H_{20}O$ (IV) oder (V).

Schon sehr geringe Mengen von Schwefelsäure sind zur Überführung des Körpers $C_{19}H_{22}O_2$ in den Körper $C_{19}H_{20}O$ ausreichend. Es empfiehlt sich, die Wasserabspaltung in der folgenden Weise vorzunehmen: Mehrere Gramme der bei 114° schmelzenden Substanz werden mit 2 Tropfen 45prozentiger Schwefelsäure in einem Fraktionierkölbchen zusammengebracht und sodann der Vakuumdestillation unterworfen. Die Wasserabspaltung vollzieht sich in glatter Weise und unter einem Drucke von 18 *mm* geht fast alles von 194 bis 195° über. Die Analysen ergaben:

I. 0·1993 *g* Substanz lieferten 0·6321 *g* CO_2 und 0·1331 *g* H_2O.
II. 0·1942 *g* Substanz lieferten 0·6167 *g* CO_2 und 0·1292 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{20}O$
	I	II	
C	86·50	86·60	86·30
H	7·47	7·44	7·64

Der neue Körper ist eine lichtgelbe, dickliche Flüssigkeit von schwachem aromatischen Geruch, welche Brom lebhaft addiert.

Acetylderivat des Oxylactons.

25 *g* Oxylacton wurden in überschüssigem Essigsäureanhydrid gelöst, einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt und über dem Drahtnetz unter Rückfluß bis zur

starken Verfärbung (etwa 3 Viertelstunden) gekocht. Das abgekühlte Gemisch wurde in Wasser eingetragen und die wässerige Lösung abgelassen. Das rohe ölige Acetylderivat wurde mit Pottaschelösung digeriert, um die anhaftende Essigsäure zu entfernen, und mit Äther aufgenommen. Nach dem Verjagen des Äthers destillierte nach einem sehr geringen Vorlauf die Hauptfraktion von 135 bis 136° unter einem Druck von 15 *mm* über.

I. 0·2313 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·4941 *g* CO_2 und 0·1550 *g* H_2O.

II. 0·1865 *g* Substanz lieferten 0·3996 *g* CO_2 und 0·1272 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{14}O_4$
	I	II	
C	58·26	58·43	58·02
H	7·49	7·62	7·59

Darstellung und Eigenschaften des ungesättigten Lactons $C_7H_{10}O_2$ (VII) oder (VIII).

Je 25 *g* Oxylacton werden mit 50 *g* rauchender, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Einschmelzrohr 9 Stunden auf 100 bis 105° erhitzt. Der erkaltete Röhreninhalt wird in das acht- bis neunfache Volum Wasser eingegossen und die geringe Menge des ausgeschiedenen dunklen Öles durch Filtration entfernt. Häufig sieht man nach einiger Zeit aus der wässerigen Lösung bereits weiße Krystalle anschießen. Die Flüssigkeit wird jedoch ohne Rücksicht auf die eventuell daraus auskrystallisierte Substanz mit 50prozentiger Pottaschelösung neutralisiert. Man äthert aus und unterwirft den Rückstand nach dem Verjagen des Äthers der Destillation im Vakuum. Unter einem Drucke von 17 *mm* geht nach einem geringen Vorlauf das Lacton bei 97° über und erstarrt fast augenblicklich in der Vorlage. Unter einem Druck von 10 *mm* wurde der Siedepunkt zu 86° gefunden.

Für die Analyse wurde die Substanz in heißem Ligroin gelöst, aus dem sie beim Erkalten in glasglänzenden, tafel- und prismenförmigen Krystallen herauskommt. Für die Analysen wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0·1895 *g* Substanz lieferten 0·4638 *g* CO_2 und 0·1376 *g* H_2O.
II. 0·2030 *g* Substanz lieferten 0·4953 *g* CO_2 und 0·1447 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{10}O_2$
	I	II	
C	66·75	66·54	66·61
H	8·12	7·97	8·00

Der Körper schmilzt bei 53 bis 56°. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck erfolgt nur geringe Zersetzung. Es geht alles von 200 bis 203° (unkorr.) über und erstarrt nach dem Erkalten vollständig.

Das ungesättigte Lacton $C_7H_{10}O_2$ wird nach dem geschilderten Verfahren in sehr befriedigender Ausbeute gewonnen: Aus 50 *g* verarbeiteten Oxylactons erhält man 40 *g* im Vakuum destillierten ungesättigten Lactons.

Überführung des ungesättigten Lactons $C_7H_{10}O_2$ (VII) oder (VIII) in das ungesättigte Oxyd (XI) oder (XII).

1 Mol. $C_7H_{10}O_2$ in Form der ätherischen Lösung wurde mit $2^1/_2$ Molen ätherischer Magnesiummethyljodidlösung umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit konzentrierter Chlorammonlösung zersetzt, die ätherische Schichte abgehoben und die wässerige ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Auszüge hinterließen nach dem Verjagen des Äthers das rohe Diol (IX) oder (X). Da bei einem Versuche, es im Vakuum zu destillieren, Verharzung und Zersetzung bemerkbar geworden war, haben wir auf die Darstellung des ungesättigten Glykols verzichtet und das Rohprodukt direkt anhydrisiert. Zu diesem Zwecke wurden 30 *g* rohes Diol (aus 25 *g* $C_7H_{10}O_2$) mit 300 *g* 25prozentiger Schwefelsäure etwa 10 Minuten unter Rückfluß gekocht, wobei starke Dunkelfärbung eintrat. Sodann wurde am absteigenden Kühler das flüchtige Öl abdestilliert. Eine ziemliche Menge eines harzigen, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Rückstandes wurde in dieser Weise abgetrennt. Das Destillat wurde mit Pottasche gesättigt, das Öl abgehoben und nach dem Trocknen über geschmolzenem Chlorcalcium

destilliert. Fast alles ging von 120 bis 130° über. Beim Redestillieren wurde der Siedepunkt 125 bis 128° beobachtet. Die Analysen ergaben:

I. 0·2334 *g* Substanz lieferten 0·6587 *g* CO_2 und 0·2410 *g* H_2O.
II. 0·1728 *g* Substanz lieferten 0·4865 *g* CO_2 und 0·1790 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_{16}O$
	I	II	
C	76·97	76·78	77·05
H	11·55	11·59	11·54

Dieses Oxyd stellt eine leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die den charakteristischen intensiv kampferartigen Geruch der 1, 4-Oxyde zeigt und Brom energisch addiert.

Pikrat des 4-Amino-2, 4, 5-Trimethylhexan-2, 5-diols (XIV).

Für die Darstellung des 4-Amino-2, 4, 5-Trimethylhexan-2, 5-diols wurde reinstes Aminolacton $C_7H_{13}O_2N$ vom Siedepunkte 111° bei 12 *mm* Druck verwendet. Das Aminodiol wurde in der in der I. Abhandlung bereits beschriebenen[1] Weise gewonnen. Der Siedepunkt wurde unter einem Druck von 15 *mm* zu 147° bis 148° beobachtet.

Läßt man eine wässerige, mit Pikrinsäure neutralisierte Lösung des Aminodiols im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure eindunsten, so bleibt das Pikrat in Form eines dicken Sirups zurück. Derselbe wurde mit Äther-Alkohol in Lösung gebracht. Nach dem Verjagen der Äther-Alkoholmischung begannen sich Kryställchen in der Masse auszuscheiden, worauf rasch vollständige Erstarrung erfolgte. Das Pikrat ist in Alkohol ungemein leicht löslich. Die Umkrystallisation wurde in der Weise vorgenommen, daß in Benzol, dem eine sehr geringe Menge Alkohol hinzugegeben worden war, in der Siedehitze gelöst wurde. Die beim Erkalten auskrystallisierte Substanz wurde abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und vakuumtrocken analysiert.

[1] M. Kohn, Monatshefte für Chemie, 1913, p. 1737 und 1738.

I. 0·1904 *g* Substanz lieferten 0·3142 *g* CO_2 und 0·0994 *g* H_2O.
II. 0·1862 *g* Substanz lieferten 0·3079 *g* CO_2 und 0·0990 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{24}O_9N_1$
	I	II	
C	45·00	45·09	44·51
H	5·84	5·94	5·99

Der Schmelzpunkt wurde zu 134 bis 137° gefunden.

Anhydrisierung des 4-Amino-2, 4, 5-Trimethylhexan-2, 5-diols zum Aminotetrahydrofuranderivat $C_9H_{19}ON$ (XV) [Amino-pentamethyltetramethylenoxyd].

12 *g* Aminodiol werden mit 70 *g* 45prozentiger Schwefelsäure versetzt und das Gemisch 35 Minuten unter Rückfluß in lebhaftem Sieden erhalten. Das abgekühlte Gemisch wird mit 25prozentiger Kalilauge langsam und unter ständiger Kühlung in mäßigem Überschusse versetzt, sodann mit Pottasche gesättigt und ausgeäthert. Nach dem Verjagen des Äthers wird mit festem Kali getrocknet und hierauf fraktioniert. Man scheidet so den Hauptanteil als farblose, ziemlich leicht bewegliche, intensiv aminartig riechende Flüssigkeit vom scharfen Siedepunkt 174 bis 175° (unkorr.) ab. Die Base mischt sich mit Wasser unter Erwärmung. Ihre Zusammensetzung ist sichergestellt durch die Analyse ihres Pikrates. Dasselbe kann bequem in wässeriger Lösung dargestellt werden. Es ist in heißem Wasser beträchtlich löslich. Beim Erkalten schießen Krystalle von prismatischem Habitus an. Unter dem Mikroskop sieht man Gebilde, welche die Form zweier aufeinandergelegter Sargdeckel besitzen.

I. 0·1785 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten 0·3046 *g* CO_2 und 0·0909 *g* H_2O.
II. 0·2125 *g* Substanz lieferten 0·3642 *g* CO_2 und 0·1077 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{22}O_8N_4$
	I	II	
C	46·54	46·74	46·58
H	5·69	5·66	5·74

Das Pikrat schmilzt bei 192 bis 194°.

Phenylthioharnstoff der Base $C_9H_{19}ON$.

Beim Mischen äquimolekularer Mengen der Base und Phenylsenföl tritt starke Erwärmung ein. Das Reaktionsprodukt erstarrt nach einiger Zeit vollständig zu einem weißen, kompakten Kuchen. Die Substanz wurde aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert und vakuumtrocken analysiert.

I. 0·1836 *g* Substanz lieferten 0·4455 *g* CO_2 und 0·1321 *g* H_2O.
II. 0·2043 *g* Substanz lieferten 0·4938 *g* CO_2 und 0·1461 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{24}ON_2S$
	I	II	
C	66·18	65·92	65·66
H	8·04	7·99	8·29

In Benzol ist der Thioharnstoff sehr leicht löslich. Beim Versetzen der benzolischen Lösung mit Ligroin erfolgt die Ausscheidung büschelig angeordneter Nädelchen. Der Schmelzpunkt ist 134 bis 136°.

Benzylderivat der Base $C_9H_{19}ON$.

1 Mol. des Amins wurde mit $1^1/_3$ Molen Benzylchlorid im Kölbchen mit Steigrohr im Ölbade 2 Stunden auf 130° erhitzt. Beim Erkalten erstarrt das Reaktionsprodukt größtenteils krystallinisch. Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser unter gelindem Erwärmen und Zusatz von Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion in Lösung gebracht. Unverändertes Benzylchlorid wurde durch Ausschütteln mit Äther entfernt. Dann wurden mit überschüssiger Kalilauge die Basen in Freiheit gesetzt und mit Äther aufgenommen. Nach dem Verjagen des Äthers destillierte unter einem Druck von 10 *mm* das Benzylderivat zwischen 157 und 161° als farbloses Liquidum von schwachem Geruch über. Das Pikrat wurde in alkoholischer Lösung dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Analysen des vakuumtrockenen Pikrates ergaben:

I. 0·1612 *g* Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·3282 *g* CO_2 und 0·0949 *g* H_2O.
II. 0·1722 *g* Substanz lieferten 0·3488 *g* CO_2 und 0·0932 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{22}H_{28}O_8N_4$
	I	II	
C	55·52	55·24	55·45
H	6·58	6·05	5·93

Das Pikrat der Benzylbase scheidet sich aus der heißen alkoholischen Lösung beim Erkalten als glitzerndes Krystallpulver aus, welches bei 190 bis 192° schmilzt.

Nitrosoverbindung des Benzylderivates der Base $C_9H_{19}ON$.

Die Benzylbase wird in verdünnter Salzsäure gelöst, wobei das schwer lösliche Chlorhydrat auskrystallisiert. Man bringt dasselbe durch Wasserzusatz in Lösung, fügt überschüssige Kaliumnitritlösung hinzu und erwärmt gelinde, bis die ölige Ausscheidung sich nicht mehr vermehrt. Das Gemisch bleibt bis zum nächsten Tage stehen, wobei die emulsionsartig getrübte Flüssigkeit sich klärt, indem das Nitrosamin sich in großen Öltropfen an der Gefäßwand absetzt. Das Öl wird mit Wasser gewaschen und sodann ins Vakuum über Schwefelsäure gestellt. Nach einiger Zeit erstarrt es zu einem kompakten Krystallkuchen. Derselbe wird in Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Es erfolgt bald krystallinische Ausscheidung. Die Substanz wurde abgesaugt und vakuumtrocken analysiert.

I. 0·1630 *g* Substanz lieferten 0·4151 *g* CO_2 und 0·1287 *g* H_2O.
II. 0·1387 *g* Substanz lieferten 0·3522 *g* CO_2 und 0·1081 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{24}O_2N_2$
	I	II	
C	69·45	69·25	69·48
H	8·83	8·71	8·77

Das Nitrosamin krystallisiert in kurzen Säulen. Es schmilzt bei 58 bis 61°.

Pikrat der Base $C_{19}H_{23}ON$ (XVII) [Diphenyltrimethylamino-tetramethylenoxyd].

Das Pikrat dieser Base ist in reinem Wasser sehr schwer löslich, hingegen leicht löslich in Alkohol. Es wurde daher in wässerig-alkoholischer Lösung bereitet. Es kommt beim Erkalten der wässerig-alkoholischen Lösung in Form einer lockeren krystallinischen Ausscheidung heraus. Die Substanz wurde vakuumtrocken analysiert.

I. 0·1703 *g* Substanz lieferten 0·3661 *g* CO_2 und 0·0795 *g* H_2O.
II. 0·1833 *g* Substanz lieferten 0·3919 *g* CO_2 und 0·0831 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{25}H_{26}O_8N_4$
	I	II	
C	58·63	58·31	58·77
H	5·22	5·07	5·14

Dieses Pikrat bildet, wie das mikroskopische Bild zeigt, lange, dünne, prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 183° bis 186°.

Phenylthioharnstoff der Base $C_{19}H_{23}ON$.

Der Thioharnstoff bildet sich beim mäßigen Erwärmen von 1 Mol. der Base mit 1 Mol. Phenylsenföl. Das krystallinisch erstarrte Rohprodukt wird durch Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin gereinigt.

0·1865 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten 0·5151 *g* CO_2 und 0·1120 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{28}ON_2S$
C	75·32	74·90
H	6·71	6·79

In Benzol ist die Substanz leicht löslich und wird aus der benzolischen Lösung durch Zusatz von Ligroin in körnigen Kryställchen ausgeschieden. Der Schmelzpunkt liegt bei 162° bis 164°.

Die Ausführung dieser Arbeit ist durch eine Subvention aus der Ponti-Widmung der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften ermöglicht worden, wofür wir auch an dieser Stelle unseren ergebensten Dank aussprechen.

Über 4-Azoxyphtalsäure

Von

Georg Sachs

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Dezember 1915)

O. Miller[1] erhielt bei der Verseifung des 4-Nitrophtalsäurediäthylesters, den er zur Trennung der beiden beim Nitrieren der Phtalsäure entstehenden Mononitroprodukte darstellte, unter Anwendung von alkoholischem Kali in geringer Menge gelbe Produkte, welche der erzielten Säure ein einheitliches Aussehen raubten. Ich erhielt gelegentlich einer Wiederholung dieses Versuches offenbar durch zu energisches Einwirken des alkoholischen Kalis so viel von diesem Körper, daß ich ihn näher untersuchen konnte.

Nach der Verseifung blieb beim Abdestillieren des Alkohols eine fast schwarz gefärbte Masse zurück, die, mit Wasser aufgenommen und von dem wenigen Ungelösten durch Filtration getrennt, auf Zusatz von Salzsäure einen rötlichen bis braunen Körper ausschied, der im Anschützapparat bis 220° nicht schmolz. Durch Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Wasser wurden bei ungefähr 300° schmelzende Fraktionen gewonnen. Sie waren kein Salz. Dies ging aus quantitativen Bestimmungen der Sulfatasche und des Ammoniaks hervor, sowie daraus, daß abermaliges Umkrystallisieren aus salz-

[1] Lieb. Ann., *208*, 228 (1880).

säurehaltigem Wasser den Schmelzpunkt nicht wesentlich änderte.

Zur Reinigung eignet sich am besten Umkrystallisieren aus reinem oder salzsäurehaltigem Wasser; auch ein Gemisch von Alkohol und Benzol ist brauchbar. Aus der Lösung in Kalilauge erhält man durch Zusatz von Salzsäure leicht aschehaltige, bis 360° nicht schmelzende Fällungen (offenbar saure Salze), aus denen man den ursprünglichen Stoff durch Verreiben mit Salzsäure erhalten kann. Umkrystallisieren aus Alkohol führt (wahrscheinlich infolge teilweiser Veresterung) nicht selten zu bei ungefähr 160° schmelzenden Produkten, die durch Kochen mit Kalilauge und Fällen mit Salzsäure auf einen um 220° liegenden Schmelzpunkt gebracht werden können.

Die Substanz hatte kein deutlich krystallinisches Aussehen. Sie war lachsfarben (auch nach Behandlung mit Tierkohle), in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter, in Alkohol leicht löslich. Aus der wässerigen Lösung geht sie nicht leicht in Äther.

Der Schmelzpunkt hängt in ganz ungewöhnlichem Maß von schwer beherrschbaren Zufälligkeiten ab. Es scheint ein doppelter Schmelzpunkt aufzutreten, einer bei etwa 228° (in der Regel aber recht unscharf und tiefer) und einer in der Gegend von 300° (mehr oder weniger unscharf zwischen 280° und 310°); ersterer ist mit Dunkelfärbung und geringer Gasentwicklung verbunden, letzterer mit starker Gasentwicklung, so daß dünnwandige, zugeschmolzene Kapillaren explodieren. Aber nur selten beobachtet man teilweises Schmelzen bei 220 bis 230°, nachfolgendes Festerwerden und völlige Verflüssigung bei höherer Temperatur. Völlige Verflüssigung beim unteren Schmelzpunkt bekommt man am leichtesten (aber auch nicht regelmäßig) beim Eintauchen in ein auf 200° vorgewärmtes Bad und raschem Erhitzen, selten beim langsamen Erhitzen. Aber es kommt auch häufig vor, daß bei anscheinend gleich ausgeführten Bestimmungen der untere Schmelzpunkt völlig ausbleibt.

Die Analyse zeigte, daß 4-Azoxyphtalsäure vorlag.

I. 0·2124 *g* (bei 100° getrocknet) gaben 0·3969 *g* CO_2, 0·0496 *g* H_2O.
II. 0·1922 *g* gaben 12·68 *cm*³ N_2 (14°, 745 *mm*).

Gef. C 50·97, H 2·61, N 7·70; ber. für $C_{16}H_{10}O_9N_2$ C 51·33, H 2·70, N 7·49%.

Zur Darstellung der 4-Azoxyphtalsäure kann man auch 1 Gewichtsteil freier 4-Nitrophtalsäure mit einer Lösung von 3 Gewichtsteilen Ätzkali in 8 *cm*³ Alkohol 10 Stunden am Wasserbad erhitzen. Bei zu niedriger Temperatur tritt die Reaktion nicht ein. Nach dem Verdampfen des aldehydhältigen Alkohols und Auflösen in Wasser erhält man durch Umkrystallisieren aus Wasser und nötigenfalls durch Verreiben aschehältiger Fraktionen mit Salzsäure etwa 0·4 Gewichtsteile Azoxysäure. Sie zeigte das gleiche Verhalten beim Erhitzen wie die früher beschriebene Säure und gab, was für die Identität beweisender ist, denselben Tetramethylester.

4-Azoxyphtalsäuretetramethylester.

Die Säure wurde mit der zwölffachen Gewichtsmenge Methylalkohol übergossen, der Methylalkohol in der Hitze mit Chlorwasserstoff gesättigt, dann noch unter weiterem Durchleiten 2 bis 3 Stunden gekocht. Der Ester krystallisierte allmählich in sehr guter Ausbeute fast rein aus und wurde durch Fällung aus Benzol mit Petroläther, wobei unreinere Proben sich bisweilen zuerst ölig abschieden, auf den Schmelzpunkt 103 bis 104° gebracht.

Als Neutralester erwies sich der erhaltene Körper durch seine Unlöslichkeit in Ammoniak. Er war orange gefärbt, in Benzol, Essigäther und Aceton sehr leicht löslich, leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol und sehr schwer löslich in Petroläther.

0·1798 *g* (vakuumtrocken) gaben nach Zeisel 0·3943 *g* AgJ.

OCH_3 gef. 28·97; ber. für $C_{20}H_{18}O_9N_2 = C_{16}H_6O_5N_2(OCH_3)_4$ 28·84%.

Der Versuch einer Halbverseifung des Neutralesters mit methylalkoholischer Kalilauge verlief nicht glatt. Neben unverändertem Neutralester und Schmieren wurden Krystallisa-

tionen mit Schmelzpunkten zwischen 140 und 170° erhalten, die zum Teil miteinander Schmelzpunktserniedrigungen gaben und beim Umkrystallisieren oft in schwer krystallisierende Sirupe übergingen.

Herrn Prof. R. Wegscheider gestatte ich mir für die Unterstützung, die er der Arbeit angedeihen ließ, bestens zu danken.

Bemerkung über 4-Azo- und 4-Azoxyphtalsäure

Von

Isidor Goldberger

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Dezember 1915)

Bei einem Versuche, 4-Azoxyphtalsäure nach der Vorschrift von G. Sachs[1] aus 4-Nitrophtalsäure durch Erhitzen mit äthylalkoholischem Kali darzustellen, wurde statt deren die schon von Bogert und Boroschek[2] durch Reduktion von 4-Nitrophtalsäure mit Natriumamalgam gewonnene 4-Azophtalsäure erhalten. Die Säure schmolz bis 340° nicht.[3] Da man sich bei einer Säure von diesen Eigenschaften nur schwer die Überzeugung von ihrer Reinheit verschaffen kann, wurde sie in den noch unbekannten Methylester übergeführt. Zu diesem Zweck wurde sie mit der zwölffachen Gewichtsmenge Methylalkohol versetzt, die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt, dann unter fortwährendem Durchleiten von Chlorwasserstoff 1 bis 2 Stunden gekocht und erkalten gelassen. Hierbei krystallisierte der Ester teilweise aus. Zur Reinigung wurde er aus Benzol durch Petroläther gefällt, nötigenfalls auch in benzolischer Lösung mit Tierkohle behandelt. Das Filtrat von dieser Krystallisation gab beim Verdünnen mit

---

[1] Siehe dessen ungefähr gleichzeitig an dieser Stelle erscheinende Mitteilung.

[2] J. am. chem. Soc., *23.*, 759 (1901).

[3] Die von Bogert und Boroschek aus 5, 5'-Azophtalid mit $KMnO_4$ dargestellte «Azophtalsäure» enthielt jedenfalls 4-Azoxyphtalsäure, wie der Schmelzpunkt 285 bis 300° zeigt. Wegscheider.

Wasser noch eine weitere Menge Ester, der aber unreiner war und beim Versetzen der benzolischen Lösung mit Petroläther zum Teil sirupöse Fällungen gab. Der gereinigte Ester war gelbrot, schmolz bei 124 bis 126° und erwies sich als 4-Azophtalsäuretetramethylester.

0·1795*g* gaben 0·3796*g* CO_2 und 0·0724*g* H_2O.

Gef. C 57·67, H 4·51%; ber. für Azophtalsäuretetramethylester $C_{20}H_{18}O_8N_2$ C 57·94, H 4·38, für Azoxyphtalsäuretetramethylester $C_{20}H_{18}O_9N_2$ C 55·78, H 4·22%.

Zur Kontrolle wurde auch 4-Azophtalsäure aus 5*g* 4-Nitrophtalsäure und 75*g* vierprozentigem Natriumamalgam dargestellt und verestert. Der erhaltene Ester schmolz bei 122° bis 123°.

Daß die Reduktion von Nitroverbindungen durch alkoholisches Kali bis zu den Azoverbindungen führen kann, ist bekannt. Bei einem anderen anscheinend in gleicher Weise ausgeführten Versuche wurde aber übereinstimmend mit den Angaben von Sachs 4-Azoxyphtalsäure erhalten. Denn der daraus hergestellte Methylester schmolz bei 97 bis 99° (Sachs 103 bis 104°) und gab folgende Zahlen:

0·2141*g* gaben 0·4383*g* CO_2 und 0·0804*g* H_2O.

Gef. C 55·84, H 4·20%; ber. für $C_{20}H_{18}O_9N_2$ C 55·78, H 4·22%.

Der Azoxyester gibt mit dem Azoester keine Schmelzpunktserniedrigung, woraus auf Isomorphie der beiden Ester zu schließen ist. Gemische von 10, 5 und 2 Teilen Azoxyester vom Schmelzpunkt 97 bis 99° mit einem Teil Azoester zeigten die Schmelzpunkte 99 bis 101°, 101 bis 102°, 101 bis 102°.

Warum trotz anscheinend gleichen Arbeitens die Reduktion der 4-Nitrophtalsäure mit alkoholischem Kali bald zur Azoxy-, bald zur Azosäure führt, wurde nicht ermittelt. Vermutlich war die am Wasserbad erreichte Temperatur nicht immer die gleiche.

Die Versuche wurden auf Veranlassung von Prof. R. Wegscheider ausgeführt.

Über die Energieänderungen binärer Systeme

V. Mitteilung

Zur Konstitutionserforschung des ternären Systems *m*-Kresol — Anilin — Benzol mittels Messung der inneren Reibung

Von

R. Kremann und Vojislav Borjanovics

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 8 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1915)

Aus den bisherigen Erfahrungen über den Verlauf der Kurven der inneren Reibung binärer Systeme geht hervor, daß positiver Verlauf, gegebenenfalls bei gleichzeitigem Auftreten eines Maximums, auf die Bildung von Verbindungen der beiden Komponenten zurückzuführen ist. Allerdings ist in solchen Fällen auch negativer Verlauf der Reibungskurven denkbar, wie in der IV. Mitteilung für das System *m*-Kresol—Dimethylanilin gezeigt wurde, für welches System der Verlauf des Zustandsdiagrammes, die starke Wärmetönung beim Mischungsvorgang, der Verlauf der Kurve der molekularen Oberflächenenergie und Analogiegründe die Existenz einer Verbindung wahrscheinlich machen. Die Ursache des bei gewöhnlicher Temperatur stark negativen Verlaufes der Reibungskurve bei diesem System dürfte darin liegen, daß eben der

isotherme Zerfall der assoziierten Komplexe der einen Komponente, *m*-Kresol, den Kurvencharakter supponierend bestimmt, während bei höherer Temperatur, wo also diese bereits zu großem Betrage zerfallen sind, scheinbar in stärkerem Maße als die hypothetische Verbindung, der Kurvencharakter sich dahin ändert, daß an der kresolreichen Seite die Abweichungen der inneren Reibung vom additiven Verhalten positiv werden, wie es für das Auftreten von Verbindungen typisch ist. Wir kommen auf dieses System übrigens in der nächsten Mitteilung zurück. In vorliegender Mitteilung soll über den Verlauf der Reibungskurven des Systems *m*-Kresol—Anilin, das bekanntlich eine äquimolare Verbindung vom Schmelzpunkt zirka —14° liefert[1] und eine für einen solchen Fall typisch positive Reibungskurve, und zwar mit einem Maximum zeigt,[2] gesprochen werden. Es sei an dieser Stelle neuerdings betont, daß es a priori keine Notwendigkeit ist, daß die Lage des Maximums mit der Zusammensetzung der Verbindung zusammenfällt. Der Verlauf der isothermen Reibungskurven wird oft durch einen Kompromiß zweier inverser Einflüsse, dem isothermen Zerfall der assoziierten Komplexe der einen oder beider Komponenten und der Bildung der Verbindung bedingt, wodurch eine Verschiebung der Lage solcher ausgezeichneter Punkte gegenüber der Zusammensetzung der Verbindung erklärlich wird. Dies ist in sehr vielen Fällen, im besonderen auch bei der Reibungskurve des Systems *m*-Kresol—Anilin, der Fall.

Mit steigender Temperatur beobachtet man nun in den meisten Fällen, daß die positiven Abweichungen der Reibungskurven abnehmen, beziehungsweise eine Abflachung des Maximums der Reibungskurven eintritt. Man hat diese Erscheinung meist dahin erklärt, daß mit steigender Temperatur die Konzentration der exothermen Verbindung abnimmt und damit die positive Abweichung der Reibungskurve abnimmt.[2]

Diese Änderung des Charakters der Reibungskurve erscheint aber auch ohne Annahme einer mit steigender

---

[1] R. Kremann, Wiener Ber., 114, II b, 1201 (1905).

[2] R. Kremann und R. Ehrlich, ibid., 116, II b, 733 (1907).

Temperatur dissoziierenden Verbindung möglich, wenn nämlich die Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung beider Komponenten erheblich verschiedene Werte aufweisen. Um nun in solchen Fällen, im besonderen am System *m*-Kresol—Anilin, zu entscheiden, auf welche Ursachen die Abflachung des Maximums der Kurven der inneren Reibung mit steigender Temperatur zurückzuführen ist, haben wir es uns zur Aufgabe gestellt, die Kurven der inneren Reibung des Systems bei ein und derselben Temperatur unter Bedingungen zu untersuchen, bei denen die Verbindung infolge Volumzunahme des Systems isotherm zerfällt, d. i. also bei Zugabe eines dritten, gegenüber den beiden Komponenten der Verbindung annähernd inerten Stoffes. Wir haben zunächst festgestellt, daß Benzol sich zu diesem Zwecke gut eignet und die innere Reibung des ternären Systems *m*-Kresol — Anilin — Benzol untersucht. Die Wahl des binären Systems *m*-Kresol—Anilin als das Teilsystem, das eine binäre Verbindung aufweist, erfolgte vor allem deshalb, weil aus dem Verlauf des Schmelzdiagrammes[1] zu erwarten ist, daß der Dissoziationsgrad der Verbindung im Schmelzfluß, also im binären flüssigen System, nur gering ist. In der Tat konnten wir den Dissoziationsgrad beim Schmelzpunkt zu rund 10% ableiten. Aus dem ternären Reibungsdiagramm ergab sich als allgemeines Resultat, daß steigender Benzolzusatz bei ein und derselben Temperatur den Charakter der Reibungskurven in gleichem Sinne verändert (Abflachung des Maximums), wie es der Fall ist bei der Reibungskurve des binären Systems *m*-Kresol—Anilin bei reiner Temperatursteigerung.

Wir dürfen daher den Schluß ziehen, daß in der Tat bei dem untersuchten System diese Änderung des Kurvencharakters auf chemische Ursachen, Zerfall der Verbindung, beziehungsweise der assoziierten Komplexe der Komponenten zurückzuführen ist und bei Vergleich der Reibungskurven bei verschiedenen Temperaturen die rein physikalische Verschiedenheit der Temperaturkoeffizienten der Komponenten eine nur untergeordnete Rolle spielt.

---

[1] R. Kremann, Monatshefte für Chemie, *27*, 91 (1906).

Experimenteller Teil.

1. Die Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse fest-flüssig der Systeme Benzol—*m*-Kresol, Benzol—Anilin, *m*-Kresol—Anilin.

Von den drei Teilsystemen war das System *m*-Kresol—Anilin bereits von R. Kremann[1] untersucht. Das Gleichgewichtsdiagramm besteht aus drei Ästen: der Schmelzlinie von Anilin von 100 bis 77 Molprozent Anilin und —6·6 bis —29° verlaufend, der Schmelzlinie von *m*-Kresol von 29·7 bis 0 Molprozent Anilin und —30·2 bis +4·2° verlaufend und der durch ein Maximum bei 50 Molprozent und —14·6° im zwischenliegenden Konzentrations- und Temperaturgebiet verlaufenden Schmelzlinie der äquimolaren Verbindung. Wie in fast allen ähnlichen Fällen ist das Maximum nicht ein scharfer Schnitt zweier Äste, sondern abgeflacht. Der Grund liegt darin, daß die Verbindung bereits im Schmelzpunkt zu gewissem Bruchteil dissoziiert ist nach

$$m\text{-Kresol} + \text{Anilin} \rightleftarrows m\text{-Kresol . Anilin}$$

und die Dissoziationsprodukte als schmelzpunkterniedrigende Molekülarten wirken. Zusätze einer der beiden Komponenten (Anilin oder *m*-Kresol) wirken nun nicht in ihrer Gänze als schmelzpunkterniedrigende Fremdstoffe, weil sie, an obigem Dissoziationsgleichgewicht teilnehmend, zum Teil zur Bildung undissoziierter Verbindung verbraucht werden. Daher wird die Erstarrungspunktdepression geringer sein, als nach der Größe des Zusatzes erwartet werden konnte. Hingegen werden jedoch inerte Stoffe, d. i. solche, die mit den Komponenten keine Verbindungen liefern, normale Gefrierpunktsdepression bewirken. Je größer der Dissoziationsgrad einer solchen Verbindung ist, desto stärker wird das Maximum abgeflacht erscheinen.

Man kann nun eine solche Verbindung als eine Komponente eines neuen binären Systems betrachten, das in Summe stets aus 100 Molekülen der Verbindung einerseits,

---

[1] Monatshefte für Chemie, *27*, 91 (1906).

der einen oder anderen Komponente andrerseits zusammengesetzt ist.

Der Verlauf der Schmelzkurve ist dann nach van Laar[1] gegeben durch:

$$-\log \frac{1+\alpha_0(1-\alpha)(1-x)}{1-\alpha_0(1+\alpha)(4-x)} = \frac{q}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right), \qquad 1)$$

wo α_0 den Dissoziationsgrad der reinen Verbindung, α den Dissoziationsgrad bei Zugabe von x Molen einer Komponente bedeutet.

Um hieraus für praktische Zwecke den Dissoziationsgrad α_0 der betreffenden Verbindung ermitteln zu können, nimmt van Laar Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für konzentrierte Lösungen an und schlägt ein für kleine Werte von x ($= 0{\cdot}1$) gültiges Näherungsverfahren ein. Es führt zur Formel:

$$T_0 - T = \frac{R T_0^2}{Q_0} \cdot \frac{x^2(1+x)}{4\alpha_0}, \qquad 2)$$

welche nun gestattet, α_0 den Dissoziationsgrad nach

$$\alpha_0 = \frac{R T_0^2}{Q_0} \cdot \frac{x^2(1+x)}{4(T_0-T)} \qquad 3)$$

zu berechnen. T_0 bedeutet den Schmelzpunkt der reinen, unter partieller Dissoziation schmelzenden Verbindung. T_0 ist naturgemäß dem Dissoziationsgrad α_0 entsprechend niedriger als für den Fall, daß die Verbindung undissoziiert schmelzen würde. T ist die Schmelztemperatur einer Mischung der im Schmelzen dissoziierenden Verbindung, in beiden Fällen *m*-Kresol—Anilin, und einer Einzelkomponente, z. B. Anilin, deren Konzentration x ist. Vorausgesetzt ist die Kenntnis von Q_0, der »totalen« Schmelzwärme, die sich zusammensetzt aus der Summe der reinen Schmelzwärme q und eines dem Dissoziationsgrad entsprechenden Bruchteiles der Dissoziationswärme λ:

$$Q_0 = q + \alpha_0 \lambda. \qquad 4)$$

---

[1] Kon. Akad. van Wetens. te Amsterdam, p. 711 bis 726 (1906).

Der Wert von Q_0 kann entweder durch direkte kalorimetrische Messung oder aus der Bestimmung der Anfangsrichtung der Schmelzkurve bei Zusatz inerter Stoffe zu der im Schmelzen dissoziierenden Verbindung nach Gleichung 11*a*) der van Laar'schen Abhandlung:

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = \frac{RT_0^2}{Q_0} = -\frac{RT_0^2}{q+\alpha\lambda} \qquad 5)$$

berechnet werden.

Zum Zwecke der Bestimmung des Dissoziationsgrades der Verbindung *m*-Kresol—Anilin wurden zu je einer bestimmten Menge der äquimolaren Verbindung einmal steigende Mengen von *m*-Kresol einerseits, Anilin andrerseits — vor allem um die Schmelzlinie genau auszuarbeiten — und ferner der Reihe nach steigende Mengen Benzol, Äthylacetat und auch Äthylalkohol als inerte Stoffe zugegeben und nach jedem Zusatz die Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig ermittelt. Die Methode der Bestimmung war die des Auftretens und Verschwindens der ersten Krystalle. Diese Methode ist in solchen Fällen infolge der starken Überkühlungserscheinung sicherer als die der Aufnahme von Zeitabkühlungskurven. Die Messungen mit inerten Stoffen hatten vor allem den Zweck, die totale Schmelzwärme zu ermitteln. Wir lassen die Versuchsresultate tabellarisch folgen.

Tabelle I.

Zusatz von *m*-Kresol.

Menge der äquimolaren Mischung 6·02 *g*.

Zusatz von *m*-Kresol in Gramm	Gewichtsprozent	Molprozent	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig in Grad Celsius
	m-Kresol		
0·000	0·00	0·00	—14·2
0·141	2·28	4·16	—14·5
0·352	5·40	9·60	—15·1
0·635	8·87	15·35	—16·3
1·008	12·26	20·63	—19·2

Tabelle II.

Zusatz von Anilin.

Menge der äquimolaren Mischung 6·14 *g*.

Zusatz von Anilin in Gramm	Gewichtsprozent	Molprozent	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig in Grad Celsius
	Anilin		
0·000	0·00	0·00	—14·2
0·133	2·12	4·46	—14·4
0·336	5·10	10·04	—15·1
0·449	7·05	14·10	—15·7
0·745	9·55	18·45	—17·1
1·050	11·85	22·44	—19·2

Tabelle III.

Zusatz von Benzol.

Menge der äquimolaren Mischung 6·10 *g*.

Zusatz von Benzol in Gramm	Gewichtsprozent	Molprozent	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig in Grad Celsius
	Benzol		
0·000	0·00	0·00	—14·2
0·174	2·79	6·90	—16·6
0·374	5·63	13·95	—19·7
0·617	8·48	19·30	—23·4
0·844	10·40	23·00	—26·2
1·120	12·13	26·25	—31·0

Tabelle IV.

Zusatz von Äthylacetat.

Menge der äquimolaren Mischung 6·00 *g*.

Zusatz von Äthylacetat in Gramm	Gewichtsprozent	Molprozent	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig in Grad Celsius
	Äthylacetat		
0·000	0·00	0·00	—14·2
0·316	5·12	10·95	—18·0
0·514	7·88	16·40	—20·7
0·840	11·72	23·20	—25·7
1·110	13·62	26·50	—31·4

Tabelle V.

Zusatz von Äthylalkohol.

Menge der äquimolaren Mischung 6·03 *g*.

Zusatz von Äthylalkohol in Gramm	Gewichtsprozent	Molprozent	Gleichgewichts-temperatur fest-flüssig in Grad Celsius
	Äthylalkohol		
0·000	0·0	0·0	—14·2
0·110	1·8	5·0	—15·8
0·426	6·5	23·6	—22·8
0·734	10·0	32·6	—29·1

Aus der graphischen Darstellung in Fig. 1 sehen wir, daß, wie theoretisch zu erwarten war, die Gleichgewichtstemperaturen festflüssig bei Zusatz von Anilin und *m*-Kresol in eine Kurve zusammenfallen, desgleichen die Zusätze der inerten Stoffe in eine zweite. Nur bei höherer Konzentration, bei Äthylalkohol, beobachteten wir Abweichungen, weil ja hier die verschiedene dissoziierende Wirkung der einzelnen Stoffe eine Rolle zu spielen beginnt. Für die weiteren Berechnungen haben ja ohnedies nur die Werte bis 10 Molprozent der Zusätze eine Bedeutung, weil nur für nicht allzu konzentrierte Systeme die Voraussetzungen obiger Formel zu Recht bestehen.

Aus der graphischen Darstellung der Fig. 1 lassen sich für bestimmte Werte von x die Werte dT bei Zusatz inerter Stoffe und daraus die totale Schmelzwärme Q_0 ermitteln. Desgleichen für gleiche Werte von x die Werte $T_0 - T$ bei Zusatz der Komponenten und hieraus aus obiger Formel der Dissoziationsgrad. Wie wir aus Tabelle VI sehen, beträgt derselbe im Mittel rund 10% bei der absoluten Schmelztemperatur der Verbindung $T_0 = 258 \cdot 8$.

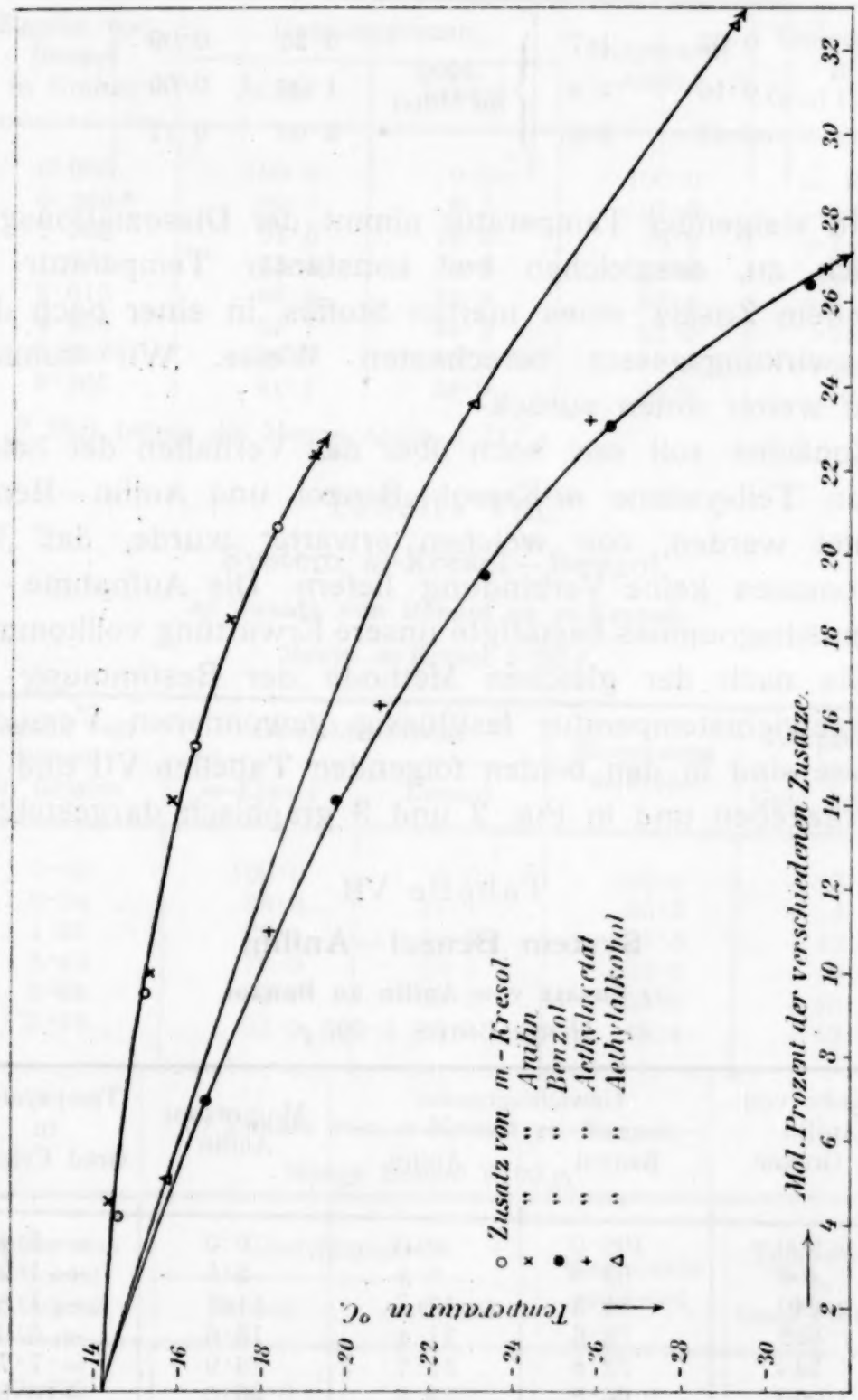

Temperatur in °C.
-14
-16
-18
-20
-22
-24
-26
-28
-30
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
32
Mol. Prozent der verschiedenen Zusätze.
○ Zusatz von m-Kresol
× " " Anilin
● " " Benzol
+ " " Aethylacetat
△ " " Aethylalkohol

Fig. 1.

Tabelle VI.

x	dT	Q_0	$T_0—T$	α
0·05	1·7	3900 im Mittel	0·25	0·09
0·10	3·4		1·00	0·09
0·15	5·0		2·00	0·11

Mit steigender Temperatur nimmt der Dissoziationsgrad natürlich zu, desgleichen bei konstanter Temperatur bei steigendem Zusatz eines inerten Stoffes in einer nach dem Massenwirkungsgesetz berechneten Weise. Wir kommen hierauf weiter unten zurück.

Zunächst soll nur noch über das Verhalten der beiden anderen Teilsysteme *m*-Kresol—Benzol und Anilin—Benzol berichtet werden, von welchen erwartet wurde, daß ihre Komponenten keine Verbindung liefern. Die Aufnahme des Zustandsdiagrammes bestätigte unsere Erwartung vollkommen.

Die nach der gleichen Methode der Bestimmung der Gleichgewichtstemperatur festflüssig gewonnenen Versuchsresultate sind in den beiden folgenden Tabellen VII und VIII wiedergegeben und in Fig. 2 und 3 graphisch dargestellt.

Tabelle VII.

System Benzol—Anilin.

a) **Zusatz von Anilin zu Benzol.**

Menge Benzol 5·995 *g*.

Zugabe von Anilin in Gramm	Gewichtsprozent		Molprozent Anilin	Temperatur in Grad Celsius
	Benzol	Anilin		
0·000	100·0	0·0	0·0	+ 5·4
0·408	93·6	6·4	5·5	+ 1·9
0·949	86·3	13·7	11·7	− 1·8
1·632	78·6	21·4	18·6	− 5·0
2·244	72·8	27·2	23·9	− 7·7
3·060	66·2	33·8	30·0	−10·8
4·070	59·6	40·4	36·3	−14·5
5·233	53·4	46·6	42·2	−18·3
7·232	45·3	54·7	50·4	−24·3
9·547	38·6	61·4	57·4	−26·8

b) **Zusatz von Benzol zu Anilin.**

Menge Anilin 5·76 *g*.

Zugabe von Benzol in Gramm	Gewichtsprozent		Molprozent Anilin	Temperatur in Grad Celsius
	Anilin	Benzol		
0·000	100·0	0·0	100·0	— 6·7
0·383 *	93·7	6·3	92·6	—12·0
1·305	81·5	18·5	78·8	—24·0
1·871	75·5	24·5	72·0	—28·0
2·915	66·4	33·6	62·4	—31·1
4·576	55·7	44·3	51·3	—24·9
6·653	46·4	53·6	42·1	—18·5
8·265	41·1	58·9	36·9	—15·5

* Hier betrug die Menge Anilin 5·717 *g*.

Tabelle VIII.

System *m*-Kresol—Benzol.

a) **Zusatz von Benzol zu *m*-Kresol.**

Menge *m*-Kresol 5·93 *g*.

Zugabe von Benzol in Gramm	Gewichtsprozent		Molprozent *m*-Kresol	Temperatur in Grad Celsius
	m-Kresol	Benzol		
0·00	100·0	0·0	100·0	+ 5·0
0·74	88·9	11·1	85·2	— 4·1
1·57	79·1	20·9	73·3	—13·0
2·43	70·9	29·1	63·8	—19·6
3·68	61·7	38·3	53·8	—18·3
5·16	53·5	46·5	45·4	—13·0

b) **Zusatz von *m*-Kresol zu Benzol.**

Menge Benzol 6·09 *g*.

Zugabe von *m*-Kresol in Gramm	Gewichtsprozent		Molprozent *m*-Kresol	Temperatur in Grad Celsius
	Benzol	*m*-Kresol		
0·000	100·0	0·0	0·0	+ 5·4
0·343	94·7	5·3	3·9	+ 3·3
1·099	84·7	15·3	11·6	+ 0·5
2·117	74·2	25·8	20·1	— 2·2
3·921	60·8	39·2	31·8	— 7·1
6·179	49·6	50·4	42·4	—11·2
7·970	43·3	56·7	49·0	—14·5

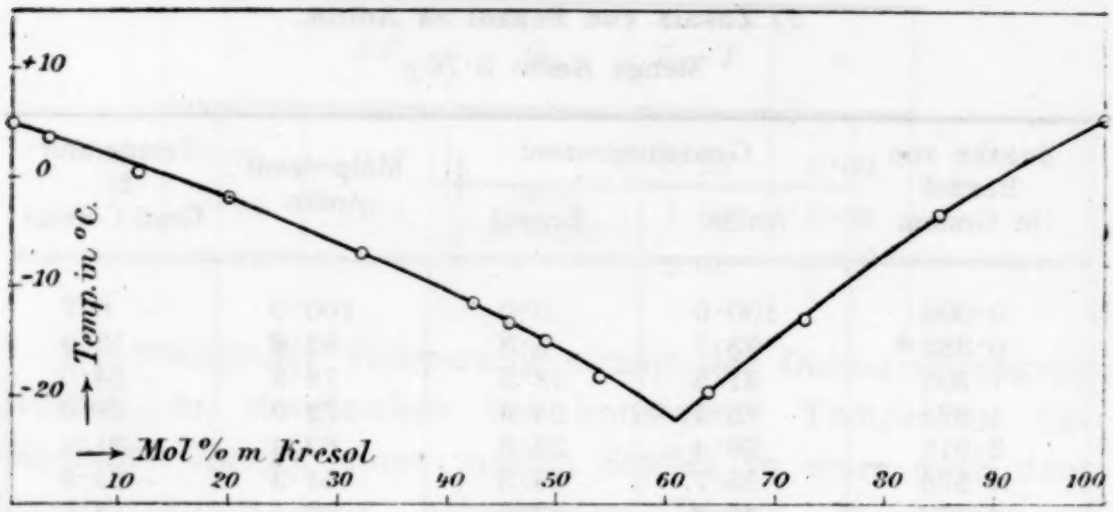


Fig. 2.

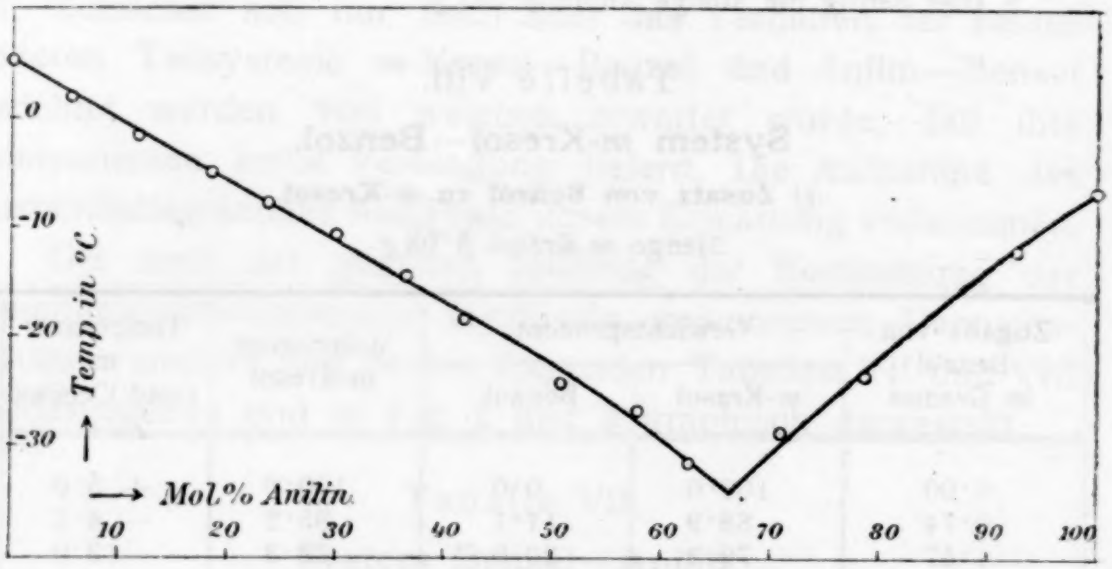


Fig. 3.

In beiden Fällen besteht das Diagramm aus den Schmelzlinien der Komponenten, die sich in den eutektischen Punkten:

61 Molprozent *m*-Kresol+39 Molprozent Benzol bei —22·0°,

beziehungsweise

67 Molprozent Anilin +33 Molprozent Benzol bei —33·5°

schneiden.

In dem im folgenden zu betrachtenden ternären System bilden also zwei Stoffe, *m*-Kresol und Anilin, eine äquimolare Verbindung von geringem Dissoziationsgrad, während die dritte Komponente mit den beiden anderen keine Verbindung bildet.

2. Bestimmung der inneren Reibung im ternären System Anilin—*m*-Kresol—Benzol.

Die Methode der Bestimmung der relativen inneren Reibung war im wesentlichen die von Ostwald modifizierte Pouiseulles'sche Methode, wie sie von dem einen von uns und Ehrlich l. c. ausführlich beschrieben ist, weshalb von der näheren Beschreibung abgesehen sei.

Die Berechnung erfolgt nach der Formel

$$\eta = \eta_0 \frac{st}{s_0 t_0},$$

wo η_0 die Reibung von Wasser bei der jeweiligen Versuchstemperatur als 1 gesetzt wurde, s_0 das spezifische Gewicht, t_0 die Ausflußzeit von Wasser bei der jeweiligen Temperatur, s das spezifische Gewicht und t die Ausflußzeit der zu untersuchenden Mischung bei der Versuchstemperatur bedeuten.

Für Wasser und die drei reinen Komponenten wurden bei den gewählten Versuchstemperaturen von 9·5 und 77° folgende Werte der Ausflußzeit t, beziehungsweise η gefunden.

Tabelle IX.

	Temperatur					
	9·5°			77°		
	t	s	η	t	s	η
Wasser	175·0	1·000	1·000	83·6	0·974	1·000
Benzol	114·4	0·888	0·580	84·0	0·816	0·859
m-Kresol	4500·0	1·042	26·800	264·8	0·992	3·250
Anilin.....	817·0	1·030	4·810	164·0	0·973	1·957

Was die Auswahl binärer und ternärer Mischungen anlangt, so haben wir zur größeren Übersichtlichkeit neben den binären Systemen *m*-Kresol—Benzol und Anilin—Benzol fünf pseudobinäre Systeme je mit wechselndem Verhältnis *m*-Kresol—Anilin untersucht. Innerhalb jedes dieser Systeme

war aber das Verhältnis *m*-Kresol—Anilin konstant und wechselte nur das Verhältnis der konstant zusammengesetzten Mischung und Benzol. Auf diese Weise läßt sich für jedes dieser pseudobinären Systeme die innere Reibung in Abhängigkeit von der Benzolkonzentration in einem ebenen zweiachsigen Koordinatensystem graphisch darstellen.

Es kamen also folgende binäre, beziehungsweise pseudobinäre Systeme zur Untersuchung, die mit beistehenden Buchstaben ein für allemal für die spätere Diskussion signiert seien:

System	*A*		Anilin			+ Benzol.
»	*C*	konstant zusammengesetzte Mischung	84·3 Molprozent	Anilin und	+	»
			15·7 »	*m*-Kresol		
»	*D*		69·2 »	Anilin und	+	»
			30·8 »	*m*-Kresol		
»	*E*		50·0 »	Anilin und	+	»
			50·0 »	*m*-Kresol		
»	*F*		33·2 »	Anilin und	+	»
			66·8 »	*m*-Kresol		
»	*G*		83·05 »	Anilin und	+	»
			16·95 »	*m*-Kresol		
»	*B*		*m*-Kresol		+	»

Die mit diesen Systemen bei 9·5, beziehungsweise 77° gewonnenen Versuchsergebnisse gibt die folgende Tabelle wieder.

Die in Tabelle X niedergelegten Resultate sind in Fig. 4 graphisch dargestellt. Im oberen Teile derselben sind die Versuchsresultate bei 77°, im unteren bei 9·5° wiedergegeben. Im rechten Teile beider Kurvenscharen ist in vergrößertem Maßstabe je der benzolreichere Teil der Kurven gesondert dargestellt. Für diese gilt der rechts angebrachte Maßstab für η.

Aus den Werten für η für die Mischungen, bei denen die Benzolkonzentration gleich Null ist, läßt sich das Reibungsdiagramm des binären Systems *m*-Kresol—Anilin darstellen. Es ist in Fig. 5 oben für 77°, unten für 9·5° wiedergegeben. Es stimmt in Habitus und Lage des Maximums

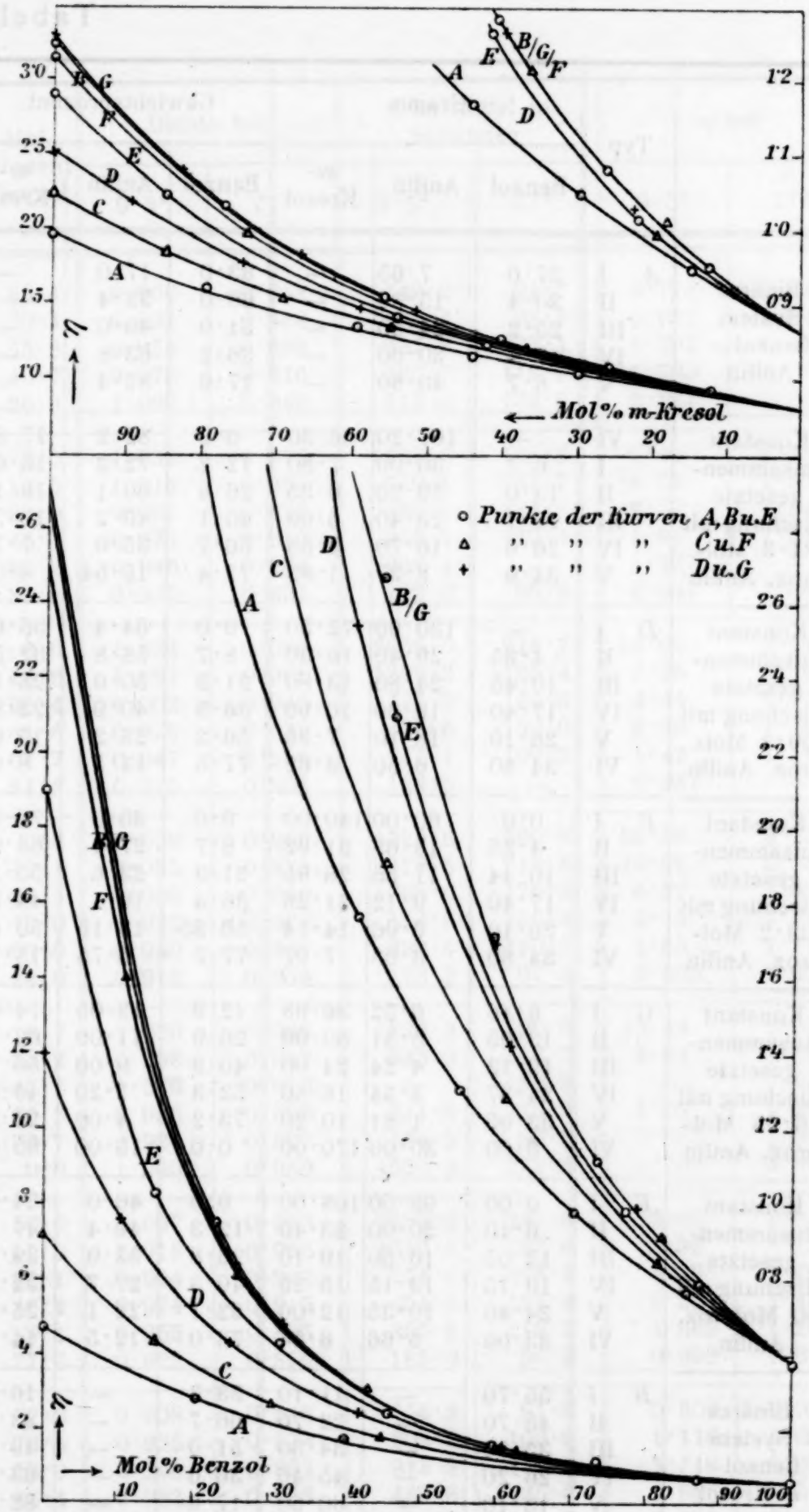

Mol% m-kresol
Mol% Benzol
Punkte der Kurven A, B u. E
" " " C u. F
" " " D u. G
A
B/G
C
D
E
F

Fig. 4.

Tabelle

	Typ	Gramm			Gèwichtsprozent		
		Benzol	Anilin	*m*-Kresol	Benzol	Anilin	*m*-Kresol
Binäres System Benzol—Anilin	*A* I	37·0	7·65	—	83·0	17·0	—
	II	30·4	15·30	—	66·0	33·4	—
	III	25·2	24·20	—	51·0	49·0	—
	IV	17·4	30·60	—	36·2	63·8	—
	V	8·7	40·80	—	17·6	82·4	—
Konstant zusammengesetzte Mischung mit 84·3 Molproz. Anilin	*C* VI	—	167·20	36·30	0·0	82·2	17·8
	I	6·1	36·00	7·80	12·2	72·2	15·6
	II	13·0	29·20	6·35	26·8	60·1	13·1
	III	19·1	23·40	5·09	40·1	49·2	10·7
	IV	26·6	16·70	3·63	56·7	35·6	7·7
	V	34·9	8·37	1·83	77·4	18·54	4·06
Konstant zusammengesetzte Mischung mit 69·2 Molproz. Anilin	*D* I	—	130·90	72·50	0·0	64·4	35·6
	II	4·35	29·40	16·30	8·7	58·8	32·5
	III	10·45	24·80	13·80	21·3	50·6	28·1
	IV	17·40	19·60	10·90	36·3	40·9	22·8
	V	26·10	13·10	7·25	56·2	28·2	15·6
	VI	34·80	6·50	3·62	77·5	14·5	8·0
Konstant zusammengesetzte Mischung mit 33·2 Molproz. Anilin	*F* I	0·0	60·00	140·00	0·0	30·0	70·0
	II	4·35	13·68	31·92	8·7	27·4	63·9
	III	10·44	11·55	26·95	21·3	23·6	55·1
	IV	17·40	9·12	21·28	36·4	19·1	44·5
	V	26·10	6·06	14·14	56·35	13·15	30·5
	VI	34·80	3·03	7·07	77·5	6·75	15·75
Konstant zusammengesetzte Mischung mit 16·95 Molproz. Anilin	*G* I	6·46	6·52	36·98	12·9	13·05	74·05
	II	13·05	5·31	30·09	26·9	11·00	62·10
	III	19·13	4·24	24·06	40·3	9·00	50·70
	IV	24·37	3·34	18·86	52·3	7·20	40·50
	V	33·05	1·81	10·29	73·2	4·00	22·80
	VI	0·00	30·00	170·00	0·0	15·00	85·00
Konstant zusammengesetzte Mischung mit 50 Molproz. Anilin	*E* I	0·00	93·00	108·00	0·0	46·0	54·00
	II	6·10	20·00	23·40	12·3	40·4	47·30
	III	13·05	16·50	19·10	26·8	33·9	39·30
	IV	19·15	13·15	15·25	40·3	27·7	32·00
	V	24·40	10·35	12·00	52·1	22·1	25·80
	VI	33·05	5·66	6·54	73·0	12·5	14·50
Binäres System Benzol—*m*-Kresol	*B* I	55·70	—	11·10	83·3	—	16·70
	II	45·70	—	22·70	66·7	—	33·30
	III	35·70	—	34·30	51·0	—	49·00
	IV	26·20	—	45·40	36·6	—	63·40
	V	13·10	—	60·50	17·8	—	82·20

X.

Mol-prozent Benzol	Dichte bei		t im Mittel in Sekunden		η bei	
	9·5°	77°	9·5°	77°	9·5°	77°
85·4	0·906	0·842	149·2	91·7	0·772	0·949
70·4	0·931	0·868	185·4	98·1	0·987	1·045
55·3	0·954	0·893	237·8	107·1	1·292	1·172
40·7	0·976	0·916	320·7	118·7	1·783	1·335
20·3	1·006	0·946	515·0	138·8	2·961	1·610
0·0	1·032	0·976	1267·5	186·3	7·48	2·230
14·5	1·014	0·957	779·1	157·7	4·53	1·854
30·9	0·991	0·933	489·1	134·7	2·77	1·545
45·0	0·971	0·910	345·1	120·4	1·91	1·345
61·2	0·946	0·884	238·4	—	1·287	—
80·8	0·915	0·851	162·0	96·3	0·847	1·005
0·0	1·034	0·980	2038·0	214·7	12·02	2·547
10·6	1·021	0·965	1298·3	185·4	7·58	2·199
25·4	1·002	0·945	777·2	152·8	4·44	1·770
41·6	0·979	0·920	456·6	130·0	2·55	1·466
61·7	0·947	0·886	257·1	109·2	1·42	1·188
81·2	0·915	0·851	168·5	—	0·881	—
0·0	1·039	0·986	4322·8	260·8	25·06	3·155
11·1	1·025	0·971	2378·5	216·8	13·92	2·582
26·3	1·006	0·950	1088·6	170·9	6·27	1·995
43·0	0·982	0·924	554·5	136·4	3·15	1·545
63·0	0·950	0·891	283·4	110·7	1·53	1·211
82·0	0·916	0·854	173·2	97·4	0·905	1·020
16·7	1·020	0·966	1826·3	200·5	10·46	2·375
33·3	0·998	0·942	848·9	155·2	4·84	1·788
47·7	0·976	0·919	—	130·3	—	1·470
60·2	0·958	0·898	311·6	115·0	1·70	1·267
78·7	0·924	0·862	184·5	96·8	0·975	1·024
0·0	1·0405	0·989	4520·4	271·9	0·269	3·291
50·0	1·037	0·983	3208·0	245·8	19·02	2·930
15·3	1·018	0·962	1519·0	187·6	8·35	2·230
32·1	0·994	0·937	771·0	148·4	4·38	1·707
46·4	0·974	0·915	451·0	127·4	2·501	1·432
58·4	0·955	0·895	305·2	115·2	1·665	1·265
77·6	0·922	0·859	188·0	96·3	0·992	1·015
87·3	0·908	0·845	154·3	91·8	0·800	0·953
73·4	0·935	0·874	209·3	100·9	1·116	1·081
59·0	0·960	0·897	313·9	116·1	1·716	1·280
44·4	0·983	0·928	483·8	135·6	2·688	1·545
23·0	1·022	0·969	1302·2	181·7	7·600	2·160

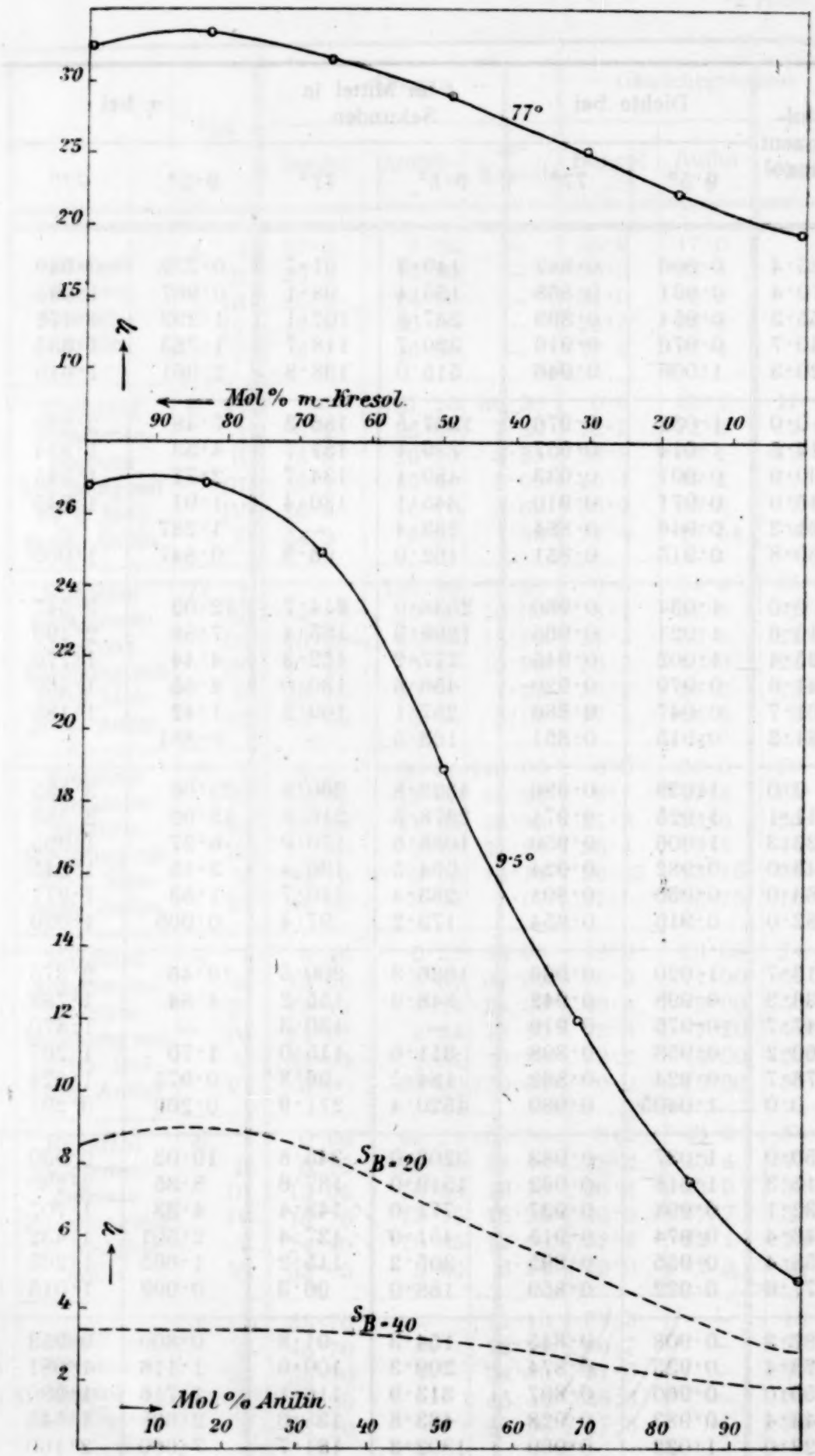

30
25
20
15
10
η
77°
Mol % m-Kresol
90 80 70 60 50 40 30 20 10
26
24
22
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
η
9·5°
S_{B-20}
S_{B-40}
Mol % Anilin
10 20 30 40 50 60 70 80 90

Fig. 5.

gut mit dem von dem einen von uns und Ehrlich bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Diagrammen überein. Die Unterschiede in den absoluten Werten von η ergeben sich daraus, daß genannte Autoren alle Versuche auf die Reibung von Wasser bei $0° = 1$ beziehen, während wir sie auf die innere Reibung des Wassers bei den gleichen Versuchstemperaturen $= 1$ beziehen.

Überblicken wir die Resultate, wie sie in Fig. 4 dargestellt sind, so sehen wir, daß die Reibungskurven der *m*-kresolreichen Mischungen *G* und *F* bei beiden Temperaturen fast mit der des binären Systems *m*-Kresol—Anilin zusammenfallen. Ein Abfall tritt erst bei den anilinreichen Mischungen ein.

Um die Reibungsfläche des gesamten ternären Systems zu übersehen, tragen wir in einem Konzentrationsdreieck die Werte von η als senkrechte Perpendikel auf entsprechende Punkte des Konzentrationsdreieckes auf und legen durch diese Raumpunkte eine Fläche, die den geometrischen Ort der inneren Reibung aller ternären Systeme darstellt.

Legen wir durch das Raummodell Ebenen parallel zum Konzentrationsdreieck, die bestimmten Werten von η entsprechen, so schneiden sie die Reibungsfläche in Kurven, die gleichen Werten von η entsprechen und als »Isorhöen« bezeichnet werden sollen.

Zeichnet man die Isorhöen in das Konzentrationsdreieck ein, so erhält man je eine projektive Darstellung des Raummodells für 77 und 9·5°, wie sie in Fig. 7 und 6 wiedergegeben sind. Man sieht daraus den Verlauf der Reibungsfläche.

Die Werte von η fallen mit steigendem Benzolgehalt zuerst rasch, dann langsamer ab. Der Abfall ist jedoch dermaßen, daß das Maximum der η-Worte auf der kresolreichen Seite des binären Systems *m*-Kresol—Anilin bei geringen Zusätzen von Benzol erhalten bleibt, bei steigenden Zusätzen von Benzol eine Abflachung erleidet, in abgeflachtem, fast horizontalem Zustand aber bis zu den benzolreichsten Mischungen erhalten bleibt.

Man kann sich eine Vorstellung von dieser beschriebenen Änderung des Verlaufes des Reibungsdiagrammes des binären Systems *m*-Kresol—Anilin bei Benzolzusatz machen, wenn man durch das Raummodell einen senkrechten Schnitt führt durch die Gerade im Konzentrationsdreieck, die den Mischungen je eines konstanten Benzolgehaltes entspricht. Man erhält

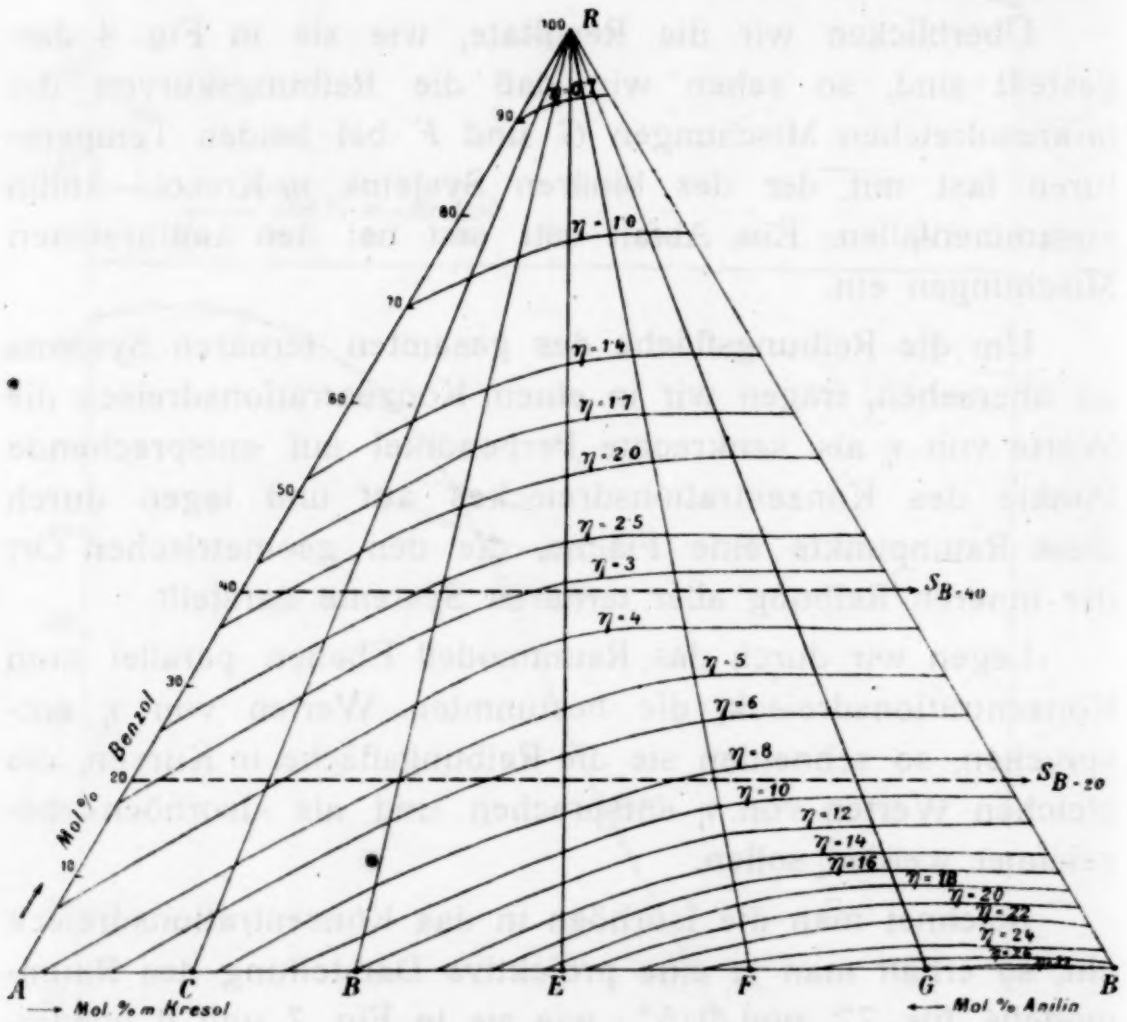


Fig. 6.

dann quasi- oder pseudobinäre Systeme *m*-Kresol—Anilin mit konstantem Benzolgehalt.

Ein Schnitt, der einem solchen System mit 20 Molprozent Benzol entspricht, ist in Fig. 5 als gestrichelte Kurve $S_{B=20}$, in einem System mit 40 Molprozent Benzol als gestrichelte Kurve $S_{B=40}$ eingetragen. Man sieht, daß bei einem Gehalt von 20 Molprozent Benzol das Maximum noch ausgeprägt ist, bei einem Gehalt von 40 Molprozent bereits in ein horizontales Stück auf der kresolreichen Seite übergegangen ist.

Man kann leicht aus der Projektion des Raummodells sehen, daß dieser bereits für einen Gehalt von 40 Molprozent Benzol typische Vorlauf bis nahe an die benzolreichsten Mischungen erhalten bleibt.

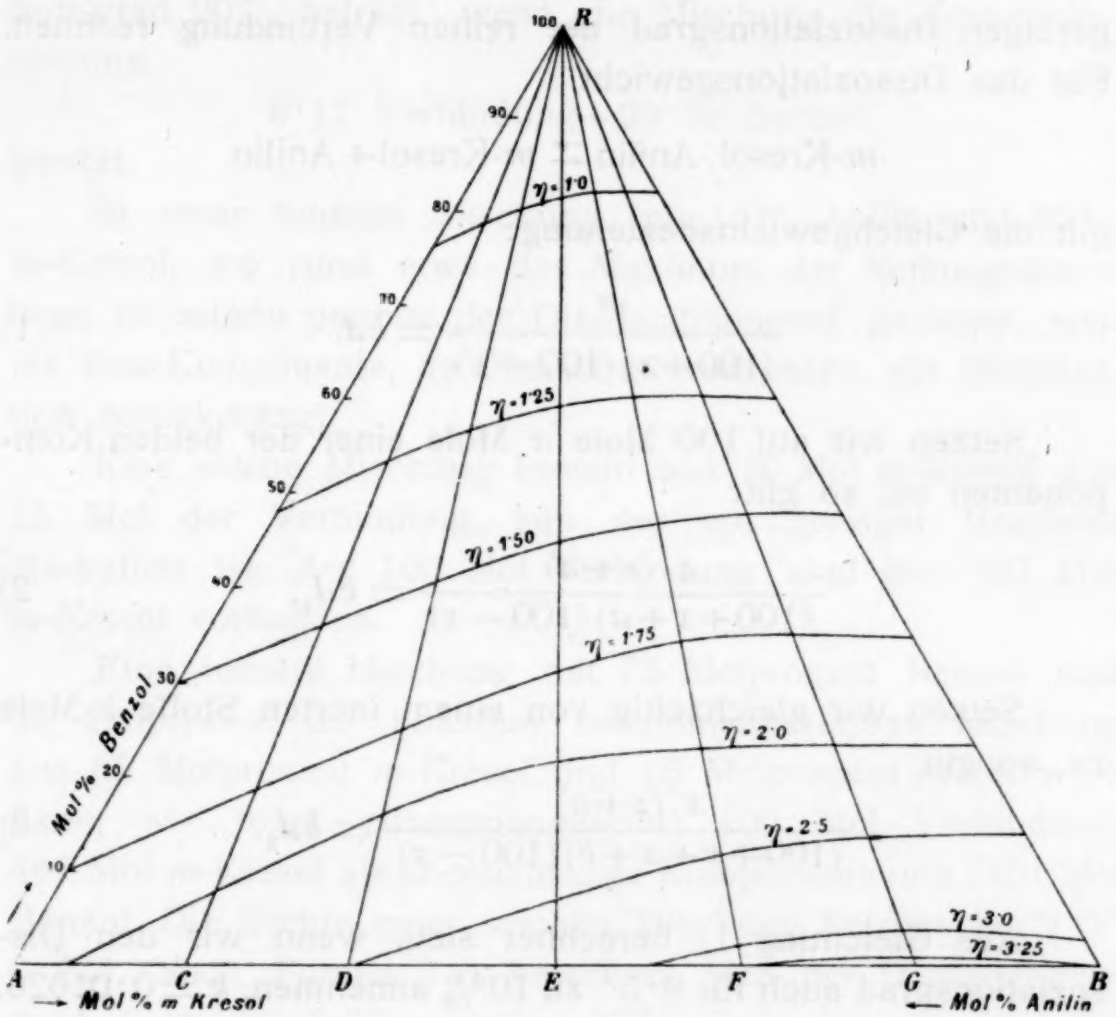


Fig. 7.

4. Diskussion der Versuchsresultate.

Zur Deutung dieses Verhaltens müssen wir uns zunächst über die Änderung des Dissoziationsgrades der Verbindung mit steigendem Benzolgehalt Rechenschaft geben.

Wir wissen, daß bei —14·2° die Verbindung zu rund 10% im Schmelzfluß dissoziiert ist. Bei 9·5° und in erhöhtem Maße bei 77° wird der Dissoziationsgrad naturgemäß größer sein.

Zwecks diskutiver Betrachtung über die Änderung des Dissoziationsgrades bei der isothermen Dissoziation durch

Benzolzusatz können wir aber den Dissoziationsgrad bei —14·2° zugrunde legen, weil ja nur die absoluten Werte des Dissoziationsgrades, nicht aber dessen Änderung infolge Benzolzusatzes wesentlich beeinflußt werden, wenn wir für die Verhältnisse bei 9·5, beziehungsweise 77° mit einem zu geringen Dissoziationsgrad der reinen Verbindung rechnen. Für das Dissoziationsgewicht

$$m\text{-Kresol} . \text{Anilin} \rightleftarrows m\text{-Kresol} + \text{Anilin}$$

gilt die Gleichgewichtsbeziehung:

$$\frac{x^2}{(100+x)(100-x)} = kd. \qquad 1)$$

Setzen wir auf 100 Mole a Mole einer der beiden Komponenten zu, so gilt:

$$\frac{x.(x+a)}{(100+x+a)(100-x)} = kd_1. \qquad 2)$$

Setzen wir gleichzeitig von einem inerten Stoffe b Mole zu, so gilt:

$$\frac{x.(x+a)}{(100+x+a+b)(100-x)} = kd_2. \qquad 3)$$

Aus Gleichung 1) berechnet sich, wenn wir den Dissoziationsgrad auch für 9·5° zu 10% annehmen, $k = 0{\cdot}01026$. Setzen wir zur äquimolaren Mischung b Mole Benzol zu, so läßt sich aus Gleichung 3) berechnen, wie groß der Dissoziationsgrad bei Zusatz von 100, 300 usf. Molen, d. i. bei 50, beziehungsweise 75 Molprozent Benzol wird. Für solche Mischungen wird die Dichte 0·960, beziehungsweise 0·915. Aus Gleichung 3) ergibt sich:

$$x^2 + x \cdot \frac{a + akd_2 + bkd_2}{1+kd_2} - \frac{100\,kd_1(100+a+b)}{1+kd_2} = 0. \qquad 3a)$$

Hieraus ergibt sich für eine Mischung von

50 Mol Verbindung und 50 Mol Benzol $x = 13{\cdot}5$
25 » » » 75 » » $x = 18{\cdot}0.$

Es nimmt also nach dem Massenwirkungsgesetz die Dissoziation der Verbindung im ternären System recht langsam ab.

Aus Gleichung 3) läßt sich berechnen, daß der Dissoziationsgrad 90% beträgt, wenn die Mischung die Zusammensetzung

0·11 Verbindung+99·89 Benzol

besitzt.

In einer binären Mischung mit 15% Anilin und 85% *m*-Kresol, wo rund etwa das Maximum der Reibungskurve liegt, ist ceteris paribus der Dissoziationsgrad geringer, weil die eine Komponente, im Überschuß vorhanden, die Dissoziation zurückdrängt.

Eine solche Mischung besteht aus 70 Mol *m*-Kresol und 15 Mol der Verbindung, von der ein geringer Bruchteil dissoziiert ist. Auf 100 Mol Verbindung sind also 467 Mol *m*-Kresol vorhanden.

Eine ternäre Mischung mit 75 Molprozent Benzol und 25 Molprozent der konstant zusammengesetzten Mischung aus 85 Molprozent *m*-Kresol und 15 Molprozent Anilin wäre dann, wie folgt, zusammengesetzt: 100 Mol Verbindung, 467 Mol *m*-Kresol als überschüssige Komponente und 1701 Mol Benzol. Die Dichte einer solchen Mischung betrüge bei 9·5° 0·925. Nach Formel 3 *a*) berechnet sich der Dissoziationsgrad hier zu 4·2% gegen 18% bei der äquimolaren Mischung.

Diese Dissoziationsrückdrängung macht sich natürlich auch schon bei den binären Mischungen bemerkbar. In einer Mischung, die 85% *m*-Kresol und 15% Anilin enthält, also auf 100 Mol Verbindung 467 Mol überschüssiges *m*-Kresol enthält, sind, wie sich aus Formel 3 *a*) berechnen läßt, von 100 Mol Verbindung nur 1% dissoziiert. Bei einer Mischung dieses Verhältnisses von Anilin und *m*-Kresol ist naturgemäß einerseits ein größerer Überschuß an Benzol nötig, um eine Dissoziation von 90 von 100 zu erzielen. Aus Formel 3) ergibt sich, daß dies der Fall ist bei der Mischung 85 *m*-Kresol 15 Anilin, wenn auf 0·019 Mol Mischung 99·981 Mol Benzol vorhanden sind.

Man kann in angegebener Weise für eine Reihe von Benzolzusätzen die Dissoziationsgrade ermitteln und erhält für die Abhängigkeit der Dissoziationsgrade vom Benzolgehalt für die beiden betrachteten pseudobinären Systeme:

äquimolare Mischung *m*-Kresol—Anilin+Benzol,
konstant zusammengesetzte Mischung 85 Mol *m*-Kresol+ 15 Anilin+Benzol

die beiden Kurven *E* und *G* in Fig. 8.[1]

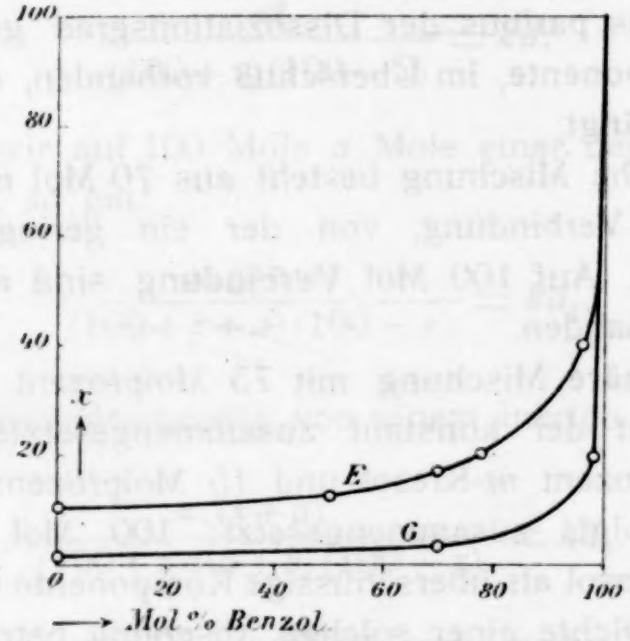


Fig. 8.

Man sieht aus diesen Kurven, das also selbst große Zusätze von Benzol die Dissoziation der Verbindung nur unwesentlich erhöhen. Eine wesentliche Zunahme der Dis-

[1] Zur Konstruktion der Fig. 8 fanden folgende Wertepaare von x und dem Benzolgehalt Verwendung:

	Äquimolare Mischung Kurve *E*					Mischung 85% Kresol +15% Anilin Kurve *G*			
Molprozent Benzol.....	0	50	75	96·35	99·89	0	75	99·21	99·981
x auf 100 Mol Verbindung	10	13·5	18·0	40·00	90·00	1	4·2	20·00	90·000

soziation tritt erst bei recht hoher Benzolkonzentration, über 80% Benzol, ein.

Aus dieser rechnerischen Diskussion geht aber auch hervor, warum das auf der kresolreichen Seite liegende Maximum der Kurve der inneren Reibung des binären Systems *m*-Kresol—Anilin, für das wir die Existenz der Verbindung verantwortlich machen, sich in stark abgeflachter Form bis in die benzolreichsten Mischungen erstreckt. Prozentuell nimmt eben der Dissoziationsgrad bei steigender Benzolkonzentration nur ganz langsam ab; ein rapides Ansteigen des Dissoziationsgrades erfolgt erst über Benzolkonzentrationen von 90% an. Betrachten wir den Verlauf der Kurven des Systems *m*-Kresol—Anilin bei konstanten Zusätzen von Benzol, wie sie z. B. in Fig. 5 als gestrichelte Kurven $S_{B=20}$ und $S_{B=40}$ angedeutet sind, so können wir die Änderung des Dissoziationsgrades der Verbindung mit steigendem Benzolgehalt rechnerisch verfolgen (cf. Fig. 8).

In der Kurve $S_{B=20}$ ist das Maximum der Reibungskurve noch vorhanden; in $S_{B=40}$ ist es bereits stark abgeflacht, nahezu in ein horizontales Stück übergegangen. Gleichwohl können wir sagen, daß der Dissoziationsgrad der Verbindung nur wenig größer sein wird als der in der reinen binären Mischung (cf. Fig. 8). Wir dürfen also schließen, daß neben dem Zerfall der Verbindung auch vor allem der assoziierte Komplex der Komponenten, im besonderen des *m*-Kresols eine erhebliche Rolle spielt. Vergleicht man die Änderung, welche die Kurven der inneren Reibung bei Temperaturänderung erleiden, wie sie von einem von uns und R. Ehrlich[1] studiert wurde, mit der durch Benzolzusatz, also durch isotherme Dissoziation durch Zusatz eines inerten Stoffes hervorgerufenen, so sehen wir, daß beide symbath verlaufen.

Bei 0° ist das Maximum stark ausgeprägt; bei 9·5, 34 und 60° ist es geringer ausgedrückt, bei 76·3° ist es schwach angedeutet und bei 95·9° ist es bereits in ein horizontales Stück auf der kresolreichen Seite übergegangen, wie es der

[1] Wiener Sitzungsber., 116, mathem.-naturw. Kl., Abt. II b, 785.

Fall ist bei 9·5°, von Mischungen mit etwa 40% Benzol (cf. Kurve $S_{B=40}$) an.

Temperatursteigerung und isotherme Verdünnung des Systems ändern also hier den Kurvenverlauf gleichsinnig, so daß wir sagen dürfen, daß in beiden Fällen Zerfall der Verbindung und im besonderen Falle auch der der assoziierten Komplexe — vor allem des *m*-Kresols — als Ursache dieser Kurvenverschiebung anzusprechen sind. Bemerkt soll noch werden, daß der abnorm große Temperaturkoeffizient der inneren Reibung des *m*-Kresols zum allergrößten Teil auf Zerfall der assoziierten Komplexe des Stoffes zurückzuführen ist.

SEP 2 19
UNIV. OF MICH.

Kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

37. Band, 2. und 3. Heft

(Mit 4 Textfiguren)

(Ausgegeben am 31. März 1916)

Wien, 1916

Aus der kaiserlich-königlichen Hof- und Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder
k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler
Buchhändler der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

Inhalt

Seite

Bacho F. v., Untersuchungen über die quantitative Analyse des Antimontrisulfids und seiner Röstprodukte 85

— Über die Einwirkung von CO_2 bei höherer Temperatur auf einige Metalle und Metallverbindungen 119

Goldberger I., Zur Kenntnis der Benzaldehyd-*o*-sulfosäure. (Mit 1 Textfigur) 125

Skrabal A., Zur Kenntnis der Folgereaktionen. Nr. 1. Über die Messung von Folgereaktionen mit einer, und zwar analysierbaren Zwischenstufe. (Mit 1 Textfigur) 137

Loria St., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 83. Über die Verdampfung des Ra *C*. (Mit 2 Textfiguren) 173

Hönigschmid O. und **Horovitz St.,** Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 84. Zur Kenntnis des Atomgewichtes des Urans 185

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

Skrabal A. und **Hohlbaum R.,** Zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen. Nr. 11. Die Kinetik der Jodatbildung aus Hypojodit bei geringer Jodidkonzentration.

Grün A., Über einige Komplexverbindungen der Zuckeralkohole.

Wegscheider R., Leitfähigkeitsmessungen an organischen Säuren.

— Über die stufenweise Dissoziation zweibasischer Säuren (III. Mitteilung).

— Über die elektrolytische Dissoziation dreibasischer Säuren und ihrer Estersäuren.

— und **Späth E.,** Über Abkömmlinge (insbesondere Ester und Acetylprodukte) der Opiansäure, Brom- und Nitroopiansäure. (Mit 1 Textfigur.)

Hönigschmid O. und **Horovitz St.,** Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 86. Revision des Atomgewichtes des Thoriums. Analyse des Thoriumbromids.

— und **Horovitz St.,** Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 87. Zur Kenntnis des Atomgewichtes des Ioniums.

Kremann R., Über die Energieänderung binärer Systeme. VIII. Mitteilung. Über den Zusammenhang der Mischungswärmen und Dampfdruckkurven binärer Systeme. (Mit 4 Textfiguren.)

Untersuchungen über die quantitative Analyse des Antimontrisulfids und seiner Röstprodukte

Von

Dr. Ferruccio v. Bacho

Aus dem anorganisch-chemisch-technologischen Laboratorium der k. k. Technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. November 1915)

Anläßlich einer Untersuchung über das Verhalten des reinen Sb_2S_3 bei der Röstung[1] ergab sich die Notwendigkeit, sich über die Genauigkeit der zur Verwendung gelangenden analytischen Methoden Klarheit zu verschaffen, um einen Anhaltspunkt über die Verläßlichkeit derselben zu gewinnen. Über die vorgenommenen Untersuchungen wird nun im folgenden berichtet.

Zur Prüfung der verschiedenen, später näher angeführten analytischen Methoden ging ich von reinem Sb_2S_3 aus, das bei der Fällung einer mit Weinsäure und Schwefelsäure versetzten Brechweinsteinlösung durch H_2S erhalten worden war. Zum Ansäuern wurde H_2SO_4 genommen, weil bei einem Vorversuche, Sb_2S_3 in größerer Menge aus salzsaurer Lösung zu fällen, ein chlorhaltiges Produkt erhalten worden war, welches das Chlor im Molekül gebunden enthielt und durch Waschen davon nicht zu befreien war.

Ein Versuch, die schwarze, leicht auswaschbare Modifikation des Sb_2S_3 nach der Vorschrift von Vortmann und

[1] Siehe »Beiträge zur Theorie der Antimonsulfidröstung« vom Verf.

Metzl[1] auch aus schwefelsaurer Lösung zu gewinnen, mißlang bei Anwendung einer 5 Gewichtsprozente H_2SO_4 enthaltenden Lösung.

Das zuletzt mit Alkohol gewaschene Sb_2S_3 (etwa 15 *g* bei einer Fällung) wurde einer Vortrocknung am Wasserbade unterzogen und schließlich durch Erhitzen in einem trockenen Kohlendioxydstrome bei 230 bis 240° C. während 6 Stunden in eine sehr dichte schwarze Form vom Aussehen des natürlichen Grauspießglanzes übergeführt. Das Präparat wurde dann im Exsikkator aufbewahrt.

Auf seine Reinheit wurde wie nachstehend geprüft. — Etwa 1 *g* dieses Sb_2S_3 mit Wasser und einer kleinen Menge Soda gekocht, gab nach dem Filtrieren und Ansäuern des Filtrates mit HCl, bei Zusatz von $BaCl_2$ eine Spur einer Schwefelsäurereaktion, obwohl das Waschwasser sich früher völlig frei davon erwiesen hatte. Ein nachträgliches Waschen der trockenen und feingepulverten Substanz mit warmem, destillierten Wasser hatte kaum einen Erfolg. Da die Menge der H_2SO_4 eine äußerst geringe war, so stand nichts im Wege, dieses Präparat für die vorgenommenen Untersuchungen zu verwenden.

Beiläufig 0·5 *g* Sb_2S_3 wurden mit warmem Wasser digeriert und das Filtrat auf empfindliches Lackmuspapier einige Zeit einwirken gelassen; es zeigte vollständig neutrale Reaktion.

Quantitative Bestimmung des S.

Die Substanz wurde mit 25prozentiger HCl zersetzt, das entweichende H_2S-Gas in einer ammoniakalischen $AgNO_3$-Lösung aufgefangen und das gefällte Ag_2S durch Reduktion in einer Wasserstoffatmosphäre in Metall übergeführt.

0·1258 *g* Sb_2S_3 lieferten 0·2411 *g* metallisches Ag,[2] entsprechend

	28·46% S
berechnet....	28·58
Differenz	— 0·12% S

Quantitative Bestimmung des Sb.

Das Sb_2S_3 wurde unter einer Glasglocke mit Dämpfen von rauchender HNO_3 voroxydiert, dann bei Zimmertemperatur mit dieser Säure digeriert, der Säureüberschuß am Wasserbade vertrieben und der Rückstand bei 800° im elektrischen Tiegelglühofen in Sb_2O_4 übergeführt.

---

[1] Zeitschr. f. analyt. Ch., *44* (1905), p. 526.

[2] Ag = 107·93, S = 32·06, Sb = 120·2.

0·2621 *g* Probe gaben 0·2380 *g* Sb_2O_4, entsprechend

71·71% Sb [1]

berechnet..... 71·42

Differenz..... + 0·29% Sb

Gegenprobe:

Einwage 0·2397 *g*. Sb_2O_4 erhalten 0·2177 *g*, entsprechend 71·73% Sb. Differenz +0·31%.

Prüfung der analytischen Methoden.

Unter den verschiedenen Methoden, welche eine Bestimmung des Schwefels in säurelöslichen Sulfiden ermöglichen, führt zweifellos jene am raschesten zum Ziele, bei welcher die Schwefelverbindung mit Säure zersetzt und das entweichende H_2S-Gas in irgendeinem Absorptionsmittel aufgefangen und jodometrisch bestimmt wird; entweder so, daß man zum Auffangen des H_2S eine titrierte Lösung verwendet und nach der Absorption den Rest des noch unveränderten Reagens bestimmt, oder so, daß man das Absorptionsmittel in nicht gemessenem Überschusse nimmt, den absorbierten H_2S durch Säuren in Freiheit setzt und diesen dann volumetrisch bestimmt. Beide Methoden wurden auf ihre Genauigkeit einer Prüfung unterzogen.

Die Zersetzung der Substanz erfolgte in einem kleinen Kölbchen, welches mit einem schief aufsteigenden Rohre verbunden war, das dann nach abwärts gebogen in die Absorptionsvorrichtung mündete. Der schief aufsteigende Teil des Rohres steckte in einem Wasserkühler, der die Form eines weiteren, mit Korken verschlossenen Rohres hatte, das mit Zu- und Abflußröhren für das Kühlwasser versehen war.

Der Kautschukstopfen des Kölbchens hatte noch eine andere Bohrung, durch welche ein zweites Rohr gesteckt wurde, welches bis fast zum Boden des Kolbens reichte und, zur Verhinderung von Gasverlust, oben schleifenförmig gebogen war. Durch ein Kautschukrohrstückchen konnte diese Röhre entweder mit einem Trichter zum Einfüllen der Säure oder

[1] Ag = 107·93, S = 32·06, Sb = 120·2.

mit einem Kipp'schen Wasserstoffentwicklungsapparate zum Verdrängen der Luft und vollständigen Überleiten des H_2S in die Vorlage verbunden werden.

Als Absorptionsvorlage wurden je nach der angewendeten Methode ein oder zwei untereinander gasdicht verbundene kleine Erlenmeyerkolben verwendet.

Die Zersetzung des Sb_2S_3 erfolgte durch Kochen mit 25prozentiger HCl in einer Wasserstoffatmosphäre. Um festzustellen, ob H_2S unabsorbiert entweicht, war an die Absorptionsvorrichtung ein Kolben angeschlossen, der mit etwas alkalischer Bleiacetatlösung beschickt war. Dieser Kolben diente auch als hydraulisches Ventil, um eine Diffusion von Luft in die Vorlage hintanzuhalten.

Die Behandlung der Absorptionsflüssigkeit richtete sich nach der jeweilig angewendeten Methode. Nach beendeter Zersetzung konnte die Lösung, die im Zersetzungskolben zurückblieb, ohne weiteres für die Antimonbestimmung verwendet werden.

Als Maßflüssigkeit gelangte eine $^n/_{10}$ Jodlösung zur Anwendung, deren Titer mit $^n/_{10}$ arseniger Säure bestimmt war. Die Stellung der Normallösungen sowie alle später ausgeführten Titrationen erfolgten durch Rücktitration bis zum Verschwinden der Jodstärkeblaufärbung unter Verwendung möglichst gleicher Flüssigkeitsvolumina und annähernd gleicher Mengen von Stärkelösung.

A. Prüfung einiger S-Bestimmungsmethoden.

a) Ammoniakalische $CdSO_4$-Lösung als Absorptionsmittel.[1]

Das gefällte, abfiltrierte und gewaschene CdS wurde in ein Becherglas mit etwa 400 cm^3 luftfreiem, destillierten H_2O gebracht, mit 75 cm^3 HCl (20 cm^3 rauchender HCl und 55 cm^3 H_2O) zersetzt, die Flüssigkeit dann vorsichtig gerührt und der in Lösung befindliche H_2S rasch mit einem Überschuß an gemessener $^n/_{10}$ Jodlösung versetzt, deren Rest mit $^n/_{10}$ Thiosulfatlösung zurücktitriert wurde.

---

[1] Ledebur, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien. 1911, p. 134 (7).

Versuch Nr.	Einwage in *g*	Verbrauch an $^n/_{10}$ Jodlösung in cm^3	Resultat in %	Differenz gegen den berechneten Wert in %
1	0·2130	37·65	28·33	−0·25
2	0·1883	33·12	28·20	−0·38

b) Absorption des H_2S durch eine alkalische As_2O_3-Lösung.[1]

Der Absorptionskolben wurde mit einem Gemisch von etwa 50 cm^3 $^n/_{10}$ arseniger Säure und 35 cm^3 einer zehnprozentigen NaOH-Lösung beschickt. Nach beendeter Absorption wurde der Inhalt der Vorlagen mit H_2O auf etwa 300 cm^3 verdünnt, dann mit H_2SO_4 schwach angesäuert, filtriert, der Niederschlag mit KNO_3 haltigem H_2O gewaschen und im Filtrat nach Zusatz einer $NaHCO_3$-Lösung der Überschuß an arseniger Säure mit $^n/_{10}$ Jodlösung titriert.

Einwage 0·1295 *g* Sb_2S_3. Vorgelegt 49·74 cm^3 $^n/_{10}$ arsenige Säure. Verbrauch an $^n/_{10}$ Jodlösung 36·73 cm^3. Somit wurden 13·01 cm^3 der $^n/_{10}$ arsenigen Säure als As_2S_3 gefällt.

	Gefunden	Berechnet	Differenz
S.....	24·15%	28·58%	−4·43%

c) Absorption des H_2S durch eine ammoniakalische As_2O_3-Lösung.

Bei dieser der früheren ganz ähnlichen Bestimmung diente als Absorptionsmittel eine gemessene Menge $^n/_{10}$ arseniger Säure, welche mit konzentrierter Ammoniaklösung in ausreichender Menge versetzt war.

Die entstandene Ammonsulfoarsenitlösung wurde in einen 250 cm^3 Maßkolben gespült, dann verdünnt, mit H_2SO_4 bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und bis zur Marke aufgefüllt.

---

[1] Fr. Mohr, Titriermethoden, 1886, p. 376, und Fresenius, Quant. chem. Analyse.

In einem aliquoten Teil des Filtrats wurde, nach Zusatz einer klaren Lösung von $NaHCO_3$, der Rest an arseniger Säure mittels Jod bestimmt.

Einwage 0·1256 *g* Sb_2S_3. Zusatz an $^n/_{10}$ arseniger Säure 49·93 *cm*³. Zur Rücktitration verbraucht 37·10 *cm*³ $^n/_{10}$ Jodlösung.

	Gefunden	Berechnet	Differenz
S.....	24·56%	28·58%	−4·02%

Treadwell[1] gibt an, daß beim Ansäuern einer Alkalisulfoarsenitlösung nur dann kein Verlust an H_2S eintritt, wenn die Lösung hinlänglich verdünnt ist.

Nach Vanino und Griebel[2] wird ein solcher Verlust nur dann vermieden, wenn die Zersetzung einer solchen Lösung bei Gegenwart von viel Wasser in einer verschlossenen Flasche erfolgt.

Bei der angewendeten Verdünnung war nach dem Ansäuern ein starker H_2S-Geruch wahrnehmbar und das oberhalb der Lösung befindliche Gas reagierte deutlich auf Bleipapier. Es war somit kein Zweifel, daß das niedrige Resultat auf eine Verflüchtigung von H_2S beim Ansäuern der Lösung zurückzuführen war.

Ein Versuch, die Absorption des H_2S durch eine $NaHCO_3$-haltige $^n/_{10}$ arsenige Säure zu bewirken, mißlang bei Anwendung von zwei Vorlagen, da ein Verlust an H_2S aus der zweiten Vorlage auch bei langsamem Gang des Versuches nachweisbar war.

Schneider[3] erhält nach dieser letzten Methode richtige Resultate, wenn zur Absorption des H_2S die von Bunsen empfohlene Retorte mit zwei am Halse derselben angebrachten kugelförmigen Erweiterungen verwendet und dadurch die Einwirkungsdauer des H_2S auf die arsenige Säure verlängert wird.

Beim einfachen Durchleiten des H_2S durch eine neutrale Lösung von arseniger Säure ist die Absorption unvollständig.

---

[1] Analyt. Ch., I. Bd. Qualit. Anal., 2. Aufl., p. 189. Anmerkung 2.

[2] Zeitschr. f. analyt. Ch., Bd. 40 (1901), p. 589.

[3] Poggend. Ann., Bd. 110 (1860), p. 634.

d) Absorption des H_2S durch Natronlauge.

Für diese Versuche gelangte nach einer von Professor B. Reinitzer angegebenen, im hiesigen Laboratorium eingeführten Methode, als Absorptionsmittel eine dreiprozentige Auflösung von NaOH in destilliertem, lufthaltigen Wasser zur Anwendung. Nach beendeter H_2S-Entwicklung wurde die Na_2S-haltige Lösung in eine stark verdünnte, überschüssige $^n/_{10}$ Jodlösung eingegossen, welche genügend HCl enthielt, um der Mischung beider Flüssigkeiten saure Reaktion zu erteilen, dann wurde mit einem Glasstabe vorsichtig gerührt und der Jodüberschuß mit $^n/_{10}$ Thiosulfatlösung zurückgemessen.

Versuch Nr.	Einwage in *g*	Verbrauch an $^n/_{10}$ Jodlösung in cm^3	Resultat in %	Differenz gegen den berechneten Wert in %
5	0·2265	39·81	28·17	−0·41
6	0·2115	37·11	28·13	−0·45

Für die nächste Reihe von Versuchen wurde das NaOH in durch längeres Kochen luftfrei gemachtem Wasser gelöst und sofort zur Absorption benützt. Die alkalisulfidhaltige Lösung wurde in eine angesäuerte überschüssige $^n/_{10}$ Jodlösung, die mit 100 cm^3 ebenfalls luftfreiem Wasser verdünnt war, auf einmal eingegossen, dann mit einem Glasstabe gerührt und das unverbrauchte Jod mit $^n/_{10}$ Thiosulfatlösung bestimmt. Das Ergebnis war folgendes:

Versuch Nr.	Einwage in *g*	Verbrauch an $^n/_{10}$ Jodlösung in cm^3	Resultat in %	Differenz gegen den berechneten Wert in %
7	0·1377	25·64	29·89	+1·31
8	0·1306	23·83	29·25	+0·67
9	0·1422	26·80	30·21	+1·63

Auffallend ist, daß bei dieser Versuchsreihe der Schwefelgehalt höher als nach der Formel ermittelt wurde. Die Ursache dieses Fehlers ist darin zu suchen, daß in einer nicht sehr stark verdünnten Jodlösung die Möglichkeit vorhanden ist, daß der bei der Titration ausgeschiedene S einen Teil des Jods einhüllt[1] und der Reaktion mit Thiosulfat entzieht. Die einfachste Methode, um diese Fehlerquelle zu beseitigen, besteht nach Friedheim darin, die Jodlösung auf mindestens $^n/_{100}$ zu verdünnen. In der Folge wurde diese Bedingung stets eingehalten und höhere als die theoretischen Werte nicht mehr erhalten, woraus sich die Richtigkeit der Friedheim'schen Angabe ergibt.

Für die nächsten Bestimmungen erfolgte die Auflösung des NaOH in luftfreiem Wasser. Die alkalische Na_2S-Lösung wurde sodann in ein Becherglas gespült, mit ausgekochtem H_2O stark verdünnt, dann mit HCl angesäuert und der freie H_2S mit Jod titriert.

Nach O. Brunck[2] gibt die direkte Titration von H_2S immer zu niedrige Werte, weil die Gegenwart von Jodionen die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes katalytisch beschleunigt und somit ein Teil des H_2S bereits durch den Luftsauerstoff zu S oxydiert wird. Um diesen Verlust möglichst gering zu gestalten, wurde die angesäuerte Lösung rasch mit einem Jodüberschusse bis zur ausgesprochenen Gelbfärbung derselben versetzt und der Jodrest wurde dann wie gewöhnlich mit Thiosulfatlösung bestimmt.

Die Ergebnisse sind folgende:

Versuch Nr.	Einwage in *g*	Verbrauch an $^n/_{10}$ Jodlösung in cm^3	Resultat in %	Differenz gegen den berechneten Wert in %
10	0·0757	13·39	28·35	−0·23
11	0·0960	17·05	28·47	−0·11
12	0·1044	18·24	28·01	−0·57

[1] Kühling, Lehrbuch der Maßanalyse. — Friedheim, Leitfaden f. d. quant. chem. Analyse. — Treadwell, Kurzes Lehrbuch d. analyt. Ch., II. Bd. — Brunck, Zeitschr. f. analyt. Ch. (1906), p. 541.

[2] Zeitschr. f. analyt. Ch., Bd. 45 (1906), p. 541.

Genau wie die letzten Bestimmungen wurde auch die nachfolgende Analyse ausgeführt, nur wurde zum Verdünnen der alkalischen Na_2S-Lösung lufthaltiges H_2O verwendet.

13. Einwage 0·1058 *g*. Verbrauch an $^n/_{10}$ Jodlösung 18·45 *cm*³.

	Gefunden	Berechnet	Differenz
S.....	27·95%	28·58%	−0·63%

Für die nächste Bestimmung wurde wieder luftfreies H_2O zum Verdünnen genommen, nur erfolgte die Zersetzung der Alkalisulfidlösung mit Essigsäure. Die analytischen Daten sind folgende:

14. Einwage 0·0618 *g*. Verbrauch an $^n/_{10}$ Jodlösung 10·82 *cm*³.

	Gefunden	Berechnet	Differenz
S.....	28·07%	28·58%	−0·51%

Bei der nächsten Versuchsreihe wurde die alkalische Na_2S-Lösung zum Unterschiede von der früheren Ausführung in dünnem Strahle, unter stetem Umrühren mit einem Glasstabe, in eine überschüssige, stark verdünnte, mit Säure versetzte $^n/_{10}$ Jodlösung einfließen gelassen und das verbrauchte Jod durch Restanalyse mittels Thiosulfat gemessen. Die Jodlösung war mit luftfreiem H_2O stark verdünnt. Bei Analyse 15 wurde zum Ansäuern Essigsäure, bei Analysen 16 und 17 dagegen HCl verwendet.

Versuch Nr.	Einwage in *g*	Verbrauch an $^n/_{10}$ Jodlösung in *cm*³	Resultat in %	Differenz gegen den berechneten Wert in %
15	0·0980	17·26	28·23	−0·35
16	0·0991	17·49	28·29	−0·29
17	0·1632	28·72	28·21	−0·37

e) Absorption des H_2S durch eine ammoniakalische $CuSO_4$-Lösung.

Zur Absorption des H_2S gelangte eine $^n/_5$ $CuSO_4$-Lösung, welche mit NH_3 bis zum Eintritt völliger Lösung versetzt

war, zur Anwendung. Die $CuSO_4$-Lösung wurde nach Moser[1] jodometrisch auf ihre Reinheit wie folgt geprüft.

Etwa 12 cm^3 der $^n/_5$ $CuSO_4$-Lösung wurden in eine 250 cm^3-Stöpselflasche gebracht, auf 50 cm^3 verdünnt, mit 5 cm^3 H_2SO_4 (1 : 10) und hierauf mit 2 g festem Jodkalium versetzt und nach 2 Minuten, wobei die Lösung fortwährend sachte umgeschwenkt wurde, das ausgeschiedene Jod mit $^n/_{10}$ Thiosulfatlösung bis auf eine schwache Gelbfärbung gebunden, dann nach Zusatz von Stärkelösung bis zur Entfärbung fertig titriert.

Drei sowohl untereinander als auch mit dem theoretischen $CuSO_4$-Gehalte der Lösung gut übereinstimmende Resultate bewiesen die Reinheit des angewendeten $CuSO_4$.

Die Zersetzung des Sb_2S_3 mittels HCl erfolgte genau so wie bei den früheren Bestimmungen. Der Inhalt beider Absorptionsvorlagen wurde in einen 250 cm^3-Maßkolben gespült, mit H_2SO_4 bis zum Verschwinden der charakteristischen Blaufärbung des Cupriammonsulfats versetzt, dann bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. In einem aliquoten Teile des Filtrates wurde das nicht gefällte $CuSO_4$ jodometrisch bestimmt und aus der Differenz der S-Gehalt des Sb_2S_3 berechnet.

18. Einwage 0·4594 g Sb_2S_3.
Beide Vorlagen waren beschickt mit 49·93 cm^3 $^n/_5$ $CuSO_4$
Verbrauch an $^n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$-Lösung
56·92 cm^3 ..... 28·46 cm^3 $^n/_5$ $Na_2S_2O_3$

Das gefällte CuS entspricht ..... 21·47 cm^3 $^n/_5$ $CuSO_4$-Lösung.

	Gefunden	Berechnet	Differenz
S.....	29·97%	28·58%	+1·39%

Um die Erklärung für diese bedeutende Differenz zu finden, wurde untersucht, ob die Gegenwart von Alkalisulfat, welches ja bei der Neutralisation der Kupferammonlösung entsteht, die jodometrische Bestimmung des $CuSO_4$ beeinflußt. Zu diesem Zwecke wurden etwa 12 cm^3 der $^n/_5$ $CuSO_4$-Lösung, auf 50 cm^3 verdünnt, in eine Stöpselflasche gebracht, hierauf 4 g reines K_2SO_4, das noch stärker

[1] Zeitschr. f. analyt. Ch., Bd. 43 (1904), p. 597.

ionisiert ist als $(NH_4)_2SO_4$ und daher noch stärker wirkt als dieses Salz, zugefügt und sonst wie bei der Titerstellung der $CuSO_4$-Lösung verfahren.

Verwendete $^n/_5$ $CuSO_4$-Lösung 11·98 *cm*³ gleich $^n/_{10}$ Lösung.... 23·96 *cm*³

Verbraucht an $^n/_{10}$ Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung ..... 23·85 *cm*³

Nach 10 Minuten war die Jodstärkereaktion wieder sichtbar und erforderte zur Entfärbung noch einen Tropfen $^n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$-Lösung, somit beträgt die Gesamtmenge der verbrauchten $^n/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung..... 23·90 *cm*³

Hierauf wurde versucht, ob die Gegenwart anderer Elektrolyte von störendem Einflusse auf die Titration wäre.

Der Zusatz von 1 *g* NaCl hatte folgendes Ergebnis:

Angewendete $^n/_5$ $CuSO_4$-Lösung 11·03 *cm*³, entsprechend..... 22·06 *cm*³ $^n/_{10}$ Lösung.

Verbraucht an $^n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$-Lösung im ganzen.... 21·94 *cm*³.

Auch diesmal mußte 1 Tropfen Thiosulfatlösung nach 8 Minuten zugefügt werden, da nach dieser Zeit die Jodstärkereaktion wieder zum Vorschein kam.

Bei Wiederholung der Titration mit zugesetztem Ammonchlorid in der Menge von 1 *g*, verbrauchten 11·97 *cm*³ $^n/_5$ gleich 23·94 *cm*³ $^n/_{10}$ $CuSO_4$-Lösung 24·01 *cm*³ $^n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$-Lösung und das Gleichgewicht stellte sich ebenfalls nach 8 Minuten ein.

Noch ein Versuch, die Titration nach Zusatz von 1 *g* Seignettesalz vorzunehmen, hatte folgendes Ergebnis:

23·80 *cm*³ $^n/_{10}$ $CuSO_4$-Lösung erforderten bei sofortiger Titration der Lösung 23·84 *cm*³ $^n/_{10}$ Thiosulfatlösung.

Nach Moser[1] tritt bei der Titration von $CuSO_4$ mittels Jod in verdünnter Lösung ein Zerfall des bei der Titration primär entstanden gedachten CuJ_2 in Cu_2J_2 und J viel langsamer als in konzentrierten Lösungen ein und bei sehr großer Verdünnung bleibt diese Spaltung des CuJ_2 gänzlich aus. Die Resultate sind je nach der Kupferkonzentration der Lösung Schwankungen unterworfen.

---

[1] Zeitschr. f. analyt. Ch., Bd. 43 (1904), p. 597.

Um festzustellen, inwieweit eine mäßige Verdünnung von Einfluß auf die jodometrische Kupferbestimmung wäre, wurde versucht, die Titration in einer verdünnteren Lösung vorzunehmen. Zu diesem Zweck wurden 8·10 *cm*³ $^n/_{10}$ $CuSO_4$-Lösung auf 50 *cm*³ verdünnt und der Cu-Gehalt wie früher gemessen.

Verbrauch an $^n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$-Lösung 8·21 *cm*³. Das Gleichgewicht stellte sich nach 12 Minuten ein.

Aus den letzten Versuchen ist zu ersehen, daß sowohl die Anwesenheit von Elektrolyten als auch eine Verdünnung der zu titrierenden Lösung nicht ohne Einfluß auf das Ergebnis der Titration bleibt, außerdem tritt noch eine Verzögerung des Eintrittes des Gleichgewichtszustandes ein.

f) Absorption des H_2S durch eine alkalische $CuSO_4$-Lösung.

Die Beschickung der Absorptionsvorlage bestand aus 3 *g* NaOH und 4 *g* Seignettesalz in 70 *cm*³ luftfreiem Wasser aufgelöst und 51·07 *cm*³ $^n/_5$ $CuSO_4$-Lösung. Der Verlauf der Analyse war sonst mit dem der vorhergehenden Bestimmung vollkommen gleich.

19. Einwage 0·1997 *g* Sb_2S_3.

Verbrauch an $Na_2S_2O_3$ 78·40 *cm*³ $^n/_{10}$ Lösung, entsprechend ..... 39·20 *cm*³ $^n/_5$ Lösung.

Daraus ergibt sich, daß 11·87 *cm*³ $^n/_5$ $CuSO_4$-Lösung als CuS gefällt wurden und der berechnete S-Gehalt wäre ..... 38·11%

Differenz gegen den theoretischen Wert ..... +9·53%

Gegenprobe:

20. Einwage 0·1687 *g*. Angewendete $^n/_5$ $CuSO_4$-Lösung..... 51·12 *cm*³

Verbrauch an $^n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$-Lösung 83·36 *cm*³ auf $^n/_5$ gerechnet ..... 41·68 *cm*³

Als CuS gefällte $^n/_5$ $CuSO_4$-Lösung ..... 9·44 *cm*³

Resultat 35·88% S.

Differenz gegen den theoretischen Wert +7·30%.

Diese so auffallenden Differenzen finden nachstehende Erklärung.

Wenn eine $CuSO_4$-Lösung mit einer Seignettesalzlösung von der früher angewendeten Konzentration vermischt wird, so bleibt die Mischung längere Zeit klar. Erst nach längerem Stehen, rascher wenn geschüttelt wird, scheidet sich ein krystallinischer, blauer Niederschlag aus, welcher aus weinsaurem Kupfer besteht. Der nächste Versuch beweist, daß die Bildung des Kupfertartrates nach längerem Stehen bedeutend zunimmt.

5 *g* Seignettesalz und 49·36 cm^3 $^n/_5$ $CuSO_4$-Lösung wurden auf das Volumen von 250 cm^3 gebracht, davon je 50 cm^3 mit der Pipette herausgenommen und nach Zusatz von H_2SO_4 und KJ mit Thiosulfat titriert. Die erste Bestimmung, welche nach 15 Minuten ausgeführt wurde, erforderte 19·65 cm^3 $^n/_{10}$ $Na_2S_2O_3$-Lösung anstatt 19·74 cm^3. Bei der zweiten Titration, deren Ausführung nach weiteren 30 Minuten Stehen erfolgte, waren nur noch 17·95 cm^3 $^n/_{10}$ Thiosulfatlösung notwendig. Diese Methode zur Bestimmung des H_2S ist somit ganz unverläßlich.

Aber auch die Anwendung einer ammoniakalischen $CuSO_4$-Lösung gibt keine befriedigenden Resultate. Es scheint die Anwesenheit von Elektrolyten, wie die damit angestellten Versuche gezeigt haben, nicht nur den Eintritt des Reaktionsgleichgewichtes zu verzögern, sondern, wenn sie in größerer Menge vorhanden sind, auch eine Verschiebung desselben hervorzurufen.

Ein weiterer wichtiger Faktor, welcher bei der Titration eine Rolle spielt, ist ferner die annähernd gleiche Kupferkonzentration bei der Titerstellung und bei der Bestimmung selbst. Dieser Bedingung ist bei unbekanntem S-Gehalt der zu analysierenden Probe nicht leicht zu entsprechen.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Die Anwendung einer ammoniakalischen oder alkalischen Lösung von arseniger Säure zur Absorption des H_2S und Resttitration der überschüssigen arsenigen Säure gibt wegen Verlustes an H_2S beim Ansäuern der Lösung unbrauchbare Resultate.

Die Absorption des H_2S durch eine neutrale Lösung von arseniger Säure ist nicht sicher, fällt leicht unvollständig aus.

Die Bestimmung des H_2S mittels einer ammoniakalischen Kadmiumlösung ist mit dem prinzipiellen Fehler behaftet, daß dabei freier H_2S direkt titriert wird und ein Verlust teils durch Oxydation, teils durch Verflüchtigung leicht möglich ist. Besonders bei einer größeren Menge gefällten CdS, wie sie bei der S-Bestimmung im Sb_2S_3 erhalten wird, nimmt dessen vollständige Auflösung in HCl einige Zeit in Anspruch, es ist dabei die Gelegenheit geboten, daß diese Verlustquellen einen merklichen Einfluß auf das Ergebnis der Analyse zur Folge haben. Die Verluste bei der Titration des freien H_2S können allerdings bedeutend herabgemindert werden, wenn zu der stark verdünnten H_2S-Lösung rasch die Jodlösung im Überschuß zufließen gelassen und die Bestimmung als Restmethode ausgeführt wird. Die Resultate fallen bei Einhaltung dieser Bedingungen befriedigend aus.

Als Absorptionsmittel für H_2S ist eine wässerige, 3 bis 4% freies Ammoniak enthaltende Lösung gut brauchbar, jedoch erfordert dieses Absorptionsmittel die Anwendung zweier hintereinander geschalteter Vorlagen, da die Aufnahme des H_2S durch diese Lösung nicht so sicher erfolgt.

Am besten und sichersten wird die Absorption des H_2S durch eine drei- bis vierprozentige Kali- oder Natronlösung bewirkt (Methode von B. Reinitzer). Es genügt eine einzige offene Vorlage, um den H_2S quantitativ zu binden, wenn man die Gasentwicklung so regelt, daß sie nicht allzu stürmisch wird.

Es werden nach dieser Methode untereinander übereinstimmende Resultate erhalten, wenn bei der Titration folgende Bedingungen eingehalten werden.

Die alkalische Na_2S-haltige Lösung wird in eine angesäuerte, auf mindestens $^n/_{100}$ verdünnte Jodlösung portionenweise unter fortwährendem Rühren mit einem Glasstab einfließen gelassen; der Jodüberschuß wird mit $^n/_{10}$ Thiosulfatlösung zurückgemessen. Die Anwendung von lufthaltigem Wasser zum Verdünnen der Jodlösung hat zur Folge, daß etwas niedrigere Resultate erhalten werden, die aber, falls

nicht große Genauigkeit verlangt wird, für technische Zwecke meistens ausreichen. Zum Auflösen des Natriumhydroxyds ist es dagegen angezeigt, stets luftfreies H_2O zu verwenden. Ob zum Ansäuern der Jodlösung Salzsäure oder Essigsäure genommen wird, scheint gleichgültig zu sein.

Für die anläßlich meiner Untersuchungen[1] ausgeführten jodometrischen S-Analysen wurde daher diese Methode (wie bei Analysen *A*, 15, 16 und 17) gewählt. Sie gibt untereinander übereinstimmende Werte, die auch von den nach der Kadmiummethode erhaltenen nicht sehr abweichen, und ist vom theoretischen Standpunkt aus unter den untersuchten jodometrischen Bestimmungen die einwandfreieste. Sie hat überdies den Vorteil, daß sie rasch und bequem ausführbar ist.

B. Prüfung einiger Antimonbestimmungsmethoden.

a) Nach Györy[2] mittels $KBrO_3$.

Diese ursprünglich zur Titration des Brechweinsteins von Györy angegebene Methode wird analog wie die Titration der arsenigen Säure mit Kaliumbromat ausgeführt. Die Maßflüssigkeit, durch Auflösung von reinem käuflichen $KBrO_3$ bereitet, wurde mit reinem As_2O_3 auf den Titer kontrolliert, wobei nachstehende Zahlen erhalten wurden:

α. 39·41 *cm*³ $^n/_{10}$ arsenige Säure verbrauchten 39·50 *cm*³ Bromatlösung.
β. 49·69 » » » 49·80 »

Die berechneten Faktoren der Bromatlösung 0·9977 und 0·9978 zeigen eine gute Übereinstimmung.

Für diese Antimonbestimmungen gelangte die bei der S-Bestimmung im Zersetzungskolben zurückbleibende, vom H_2S vollständig befreite Lösung zur Anwendung, welche mit HCl und H_2O auf das Volumen von 100 *cm*³ gebracht und nach Zusatz eines Tropfens Methylorange (1 : 1000) mit der Kaliumbromatlösung auf farblos titriert wurde.

---

[1] »Beiträge zur Theorie der Antimonsulfidröstung«, vom Verf.

[2] Zeitschr. f. analyt. Ch., *32* (1893), p. 417.

Für alle Berechnungen des Sb wurde das Atomgewicht 120·2 zugrunde gelegt.

Die erste Bestimmung wurde in der Kälte, die zweite in der Siedehitze ausgeführt.

Versuch Nr.	Einwage in *g*	Verbrauch an $^n/_{10}$ Kaliumbromatlösung in cm^3	Resultat in %	Differenz gegen den berechneten Wert in %
1	0·2265	26·57	70·50	−0·92
2	0·1883	22·05	70·39	−1·03

Der Farbenumschlag war bei beiden Titrationen sehr scharf.

b) Nach Fr. Mohr[1] durch Oxydation mittels Jod in neutraler Lösung.

Der Oxydationsprozeß verläuft bekanntlich folgendermaßen:

$$Sb_2O_3 + 2H_2O + 2J_2 \rightleftarrows Sb_2O_5 + 4HJ.$$

Durch Zusatz von $NaHCO_3$ wird die Umsetzung von links nach rechts vollständig.

Zur Prüfung dieser Methode wurde von käuflichem reinen Brechweinstein ausgegangen, der noch einer weiteren Reinigung wie folgt unterzogen wurde. Eine heiß abfiltrierte Auflösung dieses Salzes wurde mit Alkohol unter fortwährendem Umrühren gefällt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und durch Trocknen bei 100° C. wasserfrei erhalten.

3·2559 *g* desselben wurden dann in 1000 cm^3 Wasser aufgelöst und für jede Titration 100 cm^3 der Lösung verwendet, nachdem vorher 1 *g* Seignettesalz und 1 *g* $NaHCO_3$ in 50 cm^3 Wasser gelöst zugefügt worden waren.

Bei diesen Bestimmungen wurde die Jodlösung in geringem Überschusse verwendet, sodann mit $^n/_{10}$ arseniger Säure auf

[1] Mohr, Titriermethoden, 3. Aufl., p. 276.

farblos zurücktitriert. Der Farbenumschlag ist sehr scharf und die Jodstärkereaktion zeigt eine rein blaue Farbe.

Versuch Nr.	Verbrauch an $^n/_{10}$ Jodlösung in cm^3	Mittelwert in cm^3
3	19·98	19·96
4	19·96	
5	19·95	

Diese drei Versuche weisen untereinander eine befriedigende Übereinstimmung auf, aber der aus dem Mittelwert dieser Bestimmungen berechnete Sb-Gehalt von 36·84% stimmt mit dem theoretischen Wert von 37·17% nicht gut überein.

Der Fehler beträgt fast 1% der Sb-Menge.

Die nächsten Bestimmungen erfolgten unter Zusatz von soviel NaCl, als durch Neutralisation der Salzsäure im Zersetzungskolben entsteht.

6. 8 *g* NaCl wurden zugefügt, dann wie gewöhnlich titriert. Bei einer Bestimmung wurden 19·94 cm^3, bei einer zweiten Titration 19·92 cm^3, im Mittel 19·93 cm^3 $^n/_{10}$ Jodlösung verwendet. Das Resultat beträgt 36·79% Sb.

Der Farbenumschlag wird in der konzentrierten Salzlösung mißfarbig und das Gleichgewicht stellt sich langsam ein, wodurch die Erkennung des Neutralpunktes (Entfärbung der Jodstärke beim Rücktitrieren mit arseniger Säure) erschwert wird.

Um festzustellen, ob die Ursache dieser ungünstigen Resultate eine unvollständige Oxydation des Sb_2O_3 ist, wurden 100 cm^3 der Brechweinsteinlösung mit Seignettesalz und Natriumbicarbonat wie vorher versetzt, dann Jodlösung, bis eben Blaufärbung der Stärkelösung eintrat, zugefügt. Die Blaufärbung blieb noch nach 2 Stunden erhalten, ein Zeichen, daß das Gleichgewicht praktisch erreicht war. Diese Lösung wurde am Wasserbade zur Trockne eingedampft, dann in

wenig Wasser unter Zusatz von etwas KOH gelöst und von dem abgeschiedenen $Na_2H_2Sb_2O_7$ abfiltriert. Die alkalische Lösung hierauf mit einem Überschuß von Silbernitrat und Ammoniak behandelt, gab in der Kälte eine rein gelbe Fällung von AgJ, ohne daß irgendeine Dunkelfärbung auf die Gegenwart von dreiwertigem Sb (Sb_2O_3) deuten würde.

Da bei den früheren Versuchen der gefundene Sb-Gehalt um etwa 1% niedriger als der theoretische gefunden worden war, ein Resultat, welches mit dem der ausführlichen Untersuchungen von Youtz[1] übereinstimmt, so wurde untersucht, ob die dieser Differenz entsprechende Menge Sb_2O_3, welche 1 cm^3 der Brechweinsteinlösung nach Versuch *B, b),* enthält, durch die Silberreaktion nachweisbar ist. Die schwarze Fällung war sehr deutlich.

Weiters war noch festzustellen, ob ein Zusatz von $NaHCO_3$ und Seignettesalz für den qualitativen Nachweis von dreiwertigem Sb störend wäre. Ein Versuch, ausgeführt bei der früheren Verdünnung und Gegenwart von diesen Salzen in der üblichen Menge bestätigte, daß dies nicht der Fall ist. Bei dieser Bestimmung wurde 1 cm^3 der Brechweinsteinlösung verwendet, enthaltend ungefähr jene Menge von Sb, welche bei unvollständiger Oxydation durch das Jod noch in dreiwertiger Form vorhanden sein sollte.

Es ist daher anzunehmen, daß die Reaktion zwischen Sb_2O_3 und J bei der Titration vollständig verläuft, da sonst dreiwertiges Sb durch die Silberreaktion in der Lösung nachweisbar wäre.

Bei der Zersetzung des Sb_2S_3 wird eine salzsaure Lösung erhalten, die sich nicht ohne weiteres für die jodometrische Bestimmung des Sb eignet. Durch die folgenden Analysen wurde die Genauigkeitsgrenze bestimmt, welche nach Überführung dieser HCl-Lösung in eine für die jodometrische Bestimmung passende Form erreichbar ist. Zu der $SbCl_3$-Lösung, welche bei 0·1 bis 0·3 g Antimongehalt mit 5 cm^3, bei 0·3 bis 0·4 g Sb-Gehalt mit 10 cm^3 einer 20prozentigen Weinsäurelösung zu versetzen ist, wurde Phenolphtaleïn, dann

[1] Zeitschr. f. anorg. Ch. (1903), p. 337.

Alkalihydroxyd bis zur alkalischen Reaktion zugefügt. Die Lösung wurde darauf mit HCl schwach angesäuert und etwa 1 *g* $NaHCO_3$ in Wasser gelöst zugefügt, dann etwas Stärkelösung zugesetzt und schließlich mit $^n/_{10}$ Jodlösung im Überschuß versetzt.

Der Jodrest wurde dann mit $^n/_{10}$ arseniger Säure bestimmt. Diese volumetrischen Analysen wurden sowohl bei verschiedener Konzentration der Sb-Lösung als auch bei Anwendung einer wechselnden Menge Jodüberschusses ausgeführt. Das Ergebnis läßt sich folgendermaßen zusammenstellen:

Versuch Nr.	Einwage in *g*	Flüssigkeitsvolumen in *cm³*	Verbrauch an $^n/_{10}$ Jodlösung in *cm³*	Überschuß an $^n/_{10}$ Jodlösung in *cm³*	Resultat in % Sb	Differenz gegen den theoretischen Wert von 71·42%
7	0·3149	60— 70	36·72	2	70·08	—1·34
8	0·1058	100—120	12·34	1·5	70·10	—1·32
9	0·1044	100—120	12·17	1	70·06	—1·36
10	0·4594	150	53·76	2	70·33	—1·09
11	0·1632	150	19·05	4	70·15	—1·27
12	0·0991	150	11·58	1·5	70·23	—1·19
13	0·1258	200	14·70	4	70·23	—1·19
14	0·3086	200	36·08	11	70·27	—1·15
15	0·1422	200	16·59	15	70·12	—1·30
16	0·3117	300	36·33	1·5	70·05	—1·37

Mittel 70·22% Sb

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Sowohl die Methode nach Györy mittels $KBrO_3$ als auch die jodometrische Sb-Bestimmung nach Mohr gibt zu niedrige Werte. Die Titration mit $KBrO_3$ zeigt einen scharfen, aber unvermittelten Farbenumschlag; schon durch einen Tropfen $^n/_{10}$ $KBrO_3$-Lösung verschwindet plötzlich die Rotfärbung des

Indikators, ohne daß vorher irgend welche sichtbare äußerliche Veränderung andeuten würde, daß der Neutralpunkt bald erreicht wird. Wenn der Antimongehalt der Lösung nicht bekannt ist, so muß er durch eine Vorbestimmung annähernd ermittelt werden, wenn man das tropfenweise Zusetzen der ganzen Bromatlösung vermeiden will.

Bei der jodometrischen Bestimmung des Sb ist auch bei unbekanntem Sb-Gehalte nur eine Titration erforderlich, denn ein eventueller Jodüberschuß ist mit $^n/_{10}$ arseniger Säure leicht bestimmbar. Aus diesem Grunde wurde für die späteren Untersuchungen dieser Methode der Vorzug gegeben.

Wenn die Titration mittels Jod in einer konzentrierten alkalisalzhaltigen Lösung vorgenommen wird, so zeigt die Jodstärkereaktion einen mißfarbigen, grauvioletten Ton, der über Braun und Gelb in farblos umschlägt und den Endpunkt der Reaktion unscharf macht. Bei einer Verdünnung von etwa 150 cm^3 und einer Antimonchlorid- und Alkalisalzkonzentration, wie sie in der Tabelle der ausgeführten Analysen angegeben erscheint, beginnt das Ende der Titration leichter erkennbar zu werden; die Farbe der Jodstärkereaktion wird dann viel reiner, obwohl sie noch immer einen rotvioletten Ton beibehält. Diese Wirkung fremder Salze beeinträchtigt auch merklich die Genauigkeit der Resultate. Bei Gegenwart von viel Alkalisalz fallen die Resultate geringer aus als wenn eine reine Brechweinsteinlösung jodometrisch gemessen wird. Diese Differenzen sind nicht unbedeutend. Während der Unterschied gegen den theoretischen Sb-Gehalt (auf 100 Teile Sb gerechnet) beim reinen Brechweinstein mit **0·89%** erhalten wurde, gab die Titration einer alkalisalzhaltigen, aus Sb_2S_3 erhaltenen Lösung im Mittel ein Resultat, welches um **1·68%** vom nach der Formel berechneten Werte abwich.

Für die weiteren Sb-Analysen wurde ein Verdünnungsgrad von 150 bis 200 cm^3 gewählt, da eine stärkere Verdünnung keine Vorteile zu bieten scheint. Ob das Sb direkt titriert wird, oder ob von vornherein ein Jodüberschuß zugefügt wird, der dann mit arseniger Säure bestimmt wird, ist den Analysenergebnissen zufolge nicht von Bedeutung.

Treadwell[1] sagt über die jodometrischen Bestimmungen von Sb_2O_3- und Sb_2O_5-Verbindungen Folgendes: »Obwohl man nach beiden jodometrischen Methoden Resultate erhält, die unter sich sehr genau übereinstimmen, so fallen sie um zirka 1% niedriger aus als nach der gravimetrischen Trisulfidmethode. Legt man aber bei der Berechnung das alte Atomgewicht des Sb = 122·0 zugrunde, so stimmen die Resultate genau überein, weshalb ich geneigt bin zu glauben, daß das alte Atomgewicht des Sb eher der Wahrheit entspricht als das neue.«

Auch Fresenius[2] erhält bei der Analyse des Brechweinsteins unter Anwendung dieses Atomgewichtes richtige Werte.

Wie weit die Übereinstimmung der jodometrischen Sb-Bestimmungen untereinander geht, kann auch daraus geschlossen werden, daß Metzl[3] und Lutz[4] den Vorschlag gemacht haben, reinen Brechweinstein als Urtitersubstanz in der Jodometrie zu verwenden.

Wenn die bei der Analyse des Sb_2S_3 erhaltenen Resultate unter Annahme des alten Atomgewichtes des Sb umgerechnet werden, so stimmen sowohl die Sb- als auch die S-Bestimmungen mit den theoretischen Werten gut überein, wie aus der nachfolgenden Übersicht zu entnehmen ist:

Schwefelgehalt im Sb_2S_3 berechnet	28·27%
» gefunden (Mittel von Analysen 15, 16 und 17)	28·24
Differenz	− 0·03%

Von 100 Teilen S wurden demnach **99·89** gefunden.

Antimongehalt im Sb_2S_3 berechnet	71·73%
» gefunden (Mittel von Analysen 10 bis 15)	71·27
Differenz	− 0·46%

Für 100 Teile Sb entspricht diese Differenz 99·36 Teilen.

---

[1] Kurzes Lehrbuch d. analyt. Ch., 5. Aufl., Bd. II, p. 563, Anmerkung.

[2] Anleitung zur quantitativen chem. Analyse, II. Bd., 6. Aufl., p. 817. Versuch 76.

[3] Zeitschr. f. anorg. Ch., Bd. 48, p. 156.

[4] Idem, Bd. 49, p. 338.

Bei diesen volumetrischen Bestimmungen waren Alkalisalze in größerer Menge anwesend und wenn der Fehler berücksichtigt wird, welcher durch solche Salze bei der Titration der Sb-Verbindungen entsteht, so ergeben sich, wie die nachfolgenden Zahlen bestätigen, Resultate, die mit der Theorie eine sehr schöne Übereinstimmung aufweisen.

Fehler bei Gegenwart von viel Alkalisalz	$-1{\cdot}68\%$
Fehler bei der Titration von reinem Brechweinstein	$-0{\cdot}89$
Differenz.....	$-0{\cdot}79\%$

Wird dieser Unterschied zum früher gefundenen Mittel der Antimonbestimmungen per $99{\cdot}36\%$ zugeschlagen, so gibt die Analyse $\mathbf{100{\cdot}15\%}$ anstatt 100% Sb an.

Werden die nach der Methode von Györy erhaltenen Analysenergebnisse auf das alte Atomgewicht des Sb bezogen, so erhält man ebenfalls Resultate, die mit der Theorie gut übereinstimmen.

Die auffallend genaue Übereinstimmung der so berechneten Analysenbefunde mit den Werten, die der Formel entsprechen, dann die Tatsache, daß in einer Brechweinsteinlösung, welche vorher mit Jod oxydiert wird, kein dreiwertiges Sb mittels der empfindlichen Silberreaktion nachweisbar ist, spricht sehr dafür, daß die Ursache der Abweichung der erhaltenen Resultate vom theoretischen Sb-Gehalte weniger in Fehlern der jodometrischen Methode, als vielmehr in der Unsicherheit des Atomgewichtes des Sb zu suchen ist.

Nach dem früher Gesagten erachte ich es, um die erhaltenen Analysenresultate mit den bei Annahme des neuen Atomgewichtes des Sb $= 120{\cdot}2$ sich ergebenden theoretischen Werten in Einklang zu bringen, für zulässig, die bei Sb_2S_3-Analysen erhaltenen Sb- und S-Werte mit Korrektionsfaktoren zu multiplizieren.

Diese Faktoren berechnen sich

$$\text{für Sb mit } \frac{71{\cdot}42}{70{\cdot}22} = 1{\cdot}01709,$$

$$\text{für S mit } \frac{28{\cdot}58}{28{\cdot}24} = 1{\cdot}01204.$$

Bei der Röstung des Sb_2S_3, besonders bei höheren Temperaturen, war, wie verschiedene Autoren bestätigen, die Bildung von Sb_2O_4 zu erwarten. Es erwies sich deshalb als notwendig, zu ermitteln, ob diese Verbindung die S-Bestimmung im Röstgute nach der Mohr'schen Methode irgendwie beeinträchtigt. Zu diesem Zwecke wurden 0·1415 *g* Sb_2S_3 und 0·1055 *g* Sb_2O_4 aus reinstem Sb_2O_5 durch Glühen im elektrischen Ofen bei 800° erzeugt, in den Zersetzungskolben des Apparates gebracht und der S auf die angegebene Art jodometrisch bestimmt. Verbrauch an $^n/_{10}$ Jodlösung 24·11 cm^3, entsprechend 27·31% S, also um **1·27% weniger** als die Formel erfordert. Im Kolben blieb ein großer Teil des Sb_2O_4 ungelöst zurück.

Dieser Versuch lieferte den Beweis, daß die S-Bestimmung im Sb_2S_3 bei Gegenwart von Sb_2O_4 unter diesen Bedingungen nicht ausführbar ist und läßt vermuten, daß eine Oxydation des H_2S durch das Sb_2O_4 unter Reduktion desselben zu Sb_2O_3 die Ursache dieser Störung ist.

Es wurde versucht, ob diese Bestimmung dann gelingt, wenn dieses Oxyd vorher reduziert wird. Die Bestimmung wurde wie folgt ausgeführt: Die gewogene Menge Sb_2S_3 und Sb_2O_4 wurden im Zersetzungskolben mit etwa 15 cm^3 einer 25prozentigen Lösung von KOH einige Zeit zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde 0·15 bis 0·2 *g* reines metallisches Al zugefügt, die Luft durch Wasserstoff verdrängt und langsam erhitzt, bis das Aufhören der Gasentwicklung die vollständige Auflösung des Al anzeigte. Dabei schied sich das Sb als Metallschwamm ab. Nach Einschaltung der Vorlagen und Abkühlen der Lösung, wobei stets ein Wasserstoffstrom durchgeleitet wurde, wurden 20 cm^3 rauchender HCl in den Kolben einfließen gelassen, so daß keine Luft mitgerissen wurde, und dann der H_2S wie bei den früheren Bestimmungen in die Vorlage getrieben.

Ein Gemenge von 0·1572 *g* Sb_2S_3 und 0·1900 *g* Sb_2O_4 verbrauchte 28·04 cm^3 $^n/_{10}$ Jodlösung. Das Resultat, 28·59% S, ist also fast identisch mit dem theoretischen Werte (28·58% S) und um 0·35% höher als das Mittel der früheren jodo-

metrischen Bestimmungen. Das angewendete metallische Al war vollkommen S-frei.

Die Analyse wurde ohne Zusatz von Sb_2O_4 wiederholt. $0{\cdot}1452\,g$ Sb_2S_3 erforderten $25{\cdot}52\,cm^3$ $^n/_{10}$ Jodlösung. Das Resultat, $28{\cdot}17\%$ S, zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Mittel der S-Bestimmungen.

Es liefert somit diese Methode brauchbare Resultate.

Um in die Zusammensetzung der Röstprodukte des Sb_2S_3 einen genauen Einblick zu gewinnen, war es wünschenswert, eine verläßliche analytische Methode zur quantitativen Bestimmung des bei der Röstung gebildeten Sb_2O_4 zu ermitteln. Im Röstprodukte kann enthalten sein Sb_2O_3, Sb_2O_4, ferner Antimonoxysulfide neben unverändertem Sb_2S_3, abgesehen von Antimonsulfaten, deren Bildung bei der Röstung in der Literatur nicht erwähnt wird. Das Sb_2O_4 widersteht hartnäckig einer vollständigen Lösung sowohl durch saure als auch alkalische Lösungsmittel.

Mit Säuren behandelt, entwickeln die beigemengten Oxysulfide und das Sulfid Schwefelwasserstoff, der reduzierend auf das Sb_2O_4 wirkt. Das Aufschließen mit Alkalien oder Alkalicarbonaten führt auch nicht zum Ziele, da bei höherer Temperatur eine Oxydation des Sb_2O_3 durch den Luftsauerstoff eintritt.

Es bietet sich noch die Möglichkeit, diese Aufschließung in einer indifferenten Atmosphäre zu bewirken, doch bereitet die Ausführung dieser Operation einige Schwierigkeiten. Daraus ergibt sich von selbst, daß die Bestimmung des Sb_2O_4 neben Sulfiden und Oxyden des Sb nicht einfach auszuführen ist.

Nach Rose[1] geben die höheren Oxyde des Sb mit überschüssigem Sb_2S_3 in einer indifferenten Gasatmosphäre erhitzt, eine dem Sauerstoffüberschuß entsprechende Menge von SO_2 ab. Dieses Verhalten soll den qualitativen Nachweis von höheren Oxyden des Sb neben Sb_2O_3 ermöglichen. Die

---

[1] Rose Finkener, Handb. der analyt. Ch., 6. Aufl., I. Bd., p. 423. — Berzelius, Lehrb. d. Ch., 5. Aufl., II. Bd., p. 292. — Gmelin Kraut, Handb. d. anorg. Ch., 7. Aufl., Bd. III_2, p. 679 und 687.

folgenden Versuche hatten den Zweck, diese Methode auf ihre Brauchbarkeit für eine quantitative Bestimmung des Sb_2O_4 in den Röstprodukten des Sb_2S_3 zu untersuchen.

Für diesen Versuch wurde ein durch fünfstündiges Rösten von Sb_2S_3 bei 250° C. gewonnenes Produkt verwendet. Die Probe wurde in einem Porzellanschiffchen eingewogen, dieses in eine Röhre aus schwer schmelzbarem Glase eingeschoben, die in einem kleinen Verbrennungsofen erhitzt werden konnte. Nach Verdrängung der Luft durch CO_2 wurde die Substanz etwa 30 Minuten lang auf Rotglut erhitzt und die entweichenden Gase in eine stark verdünnte $^n/_{10}$ Jodlösung von bekanntem Volumen eingeleitet. Der Probe waren zwei Wattefilter vorgeschaltet, da sonst leicht sublimierbare Antimonoxysulfide in die Vorlage gelangen. Das CO_2, aus Marmor und HCl entwickelt, wurde durch folgende Vorlagen gereinigt und getrocknet:

1. $CuSO_4$-Lösung,
2. $CaCl_2$-Turm,
3. eine 20 *cm* lange Schichte glühendes Cu,
4. zwei Waschflaschen mit H_2SO_4,
5. P_2O_5-Rohr.

Das aus 0·3916 *g* der Substanz entwickelte Gas verbrauchte 2·73 cm^3 $^n/_{10}$ Jodlösung. Wenn der Prozeß nach folgender Reaktionsgleichung verlaufen sollte:

$$Sb_2S_3 + 9\,Sb_2O_4 \rightarrow 10\,Sb_2O_3 + 3\,SO_2,$$

so ergibt sich daraus ein Sb_2O_4-Gehalt von **31·83**%. Da ein so hoher Sb_2O_4-Gehalt wenig wahrscheinlich ist, so erschien es notwendig, den Versuch mit einem Gemenge von bekannter Zusammensetzung zu wiederholen.

Das Gemisch bestand aus 0·0469 *g* reinem Sb_2O_4 und etwa der achtfachen Menge Sb_2S_3. Verbrauch an $^n/_{10}$ Jodlösung 2·80 cm^3, entsprechend 0·1278 *g* Sb_2O_4, also ein vollständig unrichtiges Resultat. Die Prüfung auf Sb in der J-Vorlage hatte ein negatives Ergebnis. Die Ursache der Unrichtigkeit mußte wo anders gesucht werden. Zunächst war es denkbar, daß das Sb_2S_3 an und für sich mit dem CO_2 reagiere und dabei gasförmige Produkte entwickle, die auf die Jodlösung

einwirken. Um darüber und über die bei der Analyse der Röstprodukte des Sb_2S_3 einzuschlagenden Wege Klarheit zu erlangen, wurden noch folgende Versuche ausgeführt.

In einen Ubbelohde Widerstandsofen von 30 *cm* Länge wurde eine Jenaer Glasröhre eingelegt, in welche ein Porzellanschiffchen, gefüllt mit etwa 3 *g* reinem Sb_2S_3, eingeschoben wurde. Nach Verdrängung der Luft durch CO_2 wurde die Temperatur auf **200°** C. gebracht und während einer Stunde konstant erhalten. Die Substanz verhielt sich dabei völlig indifferent. Die Wiederholung dieser Versuche bei **300°** C. hatte zur Folge, daß ein geringer Hauch eines Sublimates an der Röhre entstand, das S zu sein schien. Nach Oxydation mit Bromwasser und Fällung mit $BaCl_2$ wurde eine äußerst geringe $BaSO_4$-Fällung erhalten und dadurch bewiesen, daß dieses Sublimat aus S bestand.

Beim nächsten Versuche wurde das Sb_2S_3 unter sonst gleichen Umständen auf Rotglut erhitzt. Um die Zusammensetzung der entweichenden Gase feststellen zu können, wurden nacheinander verschiedene Reagentien vorgelegt, wobei folgende Reaktionen erhalten wurden.

Das entweichende Gas entfärbt eine Jodstärkelösung. Vorher durch eine Waschflasche mit KOH-Lösung geleitet, erzeugt es in einer $PdCl_2$-Lösung nach einiger Zeit eine schwache, dunkle Fällung.

Eine alkalische Bleisalzlösung gibt H_2S-Reaktion, während eine mit Essigsäure angesäuerte Bleiacetatlösung nach 30 Minuten keine Fällung oder Färbung zeigt, wohl aber dann, wenn NaOH zugefügt wird. In der vorgelegten J-Lösung wurde eine starke H_2SO_4-Reaktion erhalten.

An der im CO_2-Strom erkalteten Röhre haftete neben in Nadelform unverändert sublimiertem Sb_2S_3 noch ein gelber, ein orangeroter und ein weinroter Belag von Antimonoxysulfiden. Wird dieses Sublimat mit S-freiem CCl_4 behandelt, so hinterläßt die filtrierte Lösung nach dem Verdunsten deutliche S-Krystalle, welche beim Erhitzen zu braunen Kugeln schmelzen und unter SO_2-Geruch verbrennen. Auch eine sehr starke $BaSO_4$-Fällung konnte nach Oxydation dieser Krystalle mit unterbromigsaurem Alkali erhalten werden.

Da das Gas keine Fällung in einer sauren Bleiacetatlösung hervorruft, so ist die Anwesenheit von H_2S ausgeschlossen; die Bildung dieses Gases wäre auch ganz unerklärlich. Es bleibt den erhaltenen Reaktionen zufolge nur noch die Annahme übrig, daß COS entstanden sei, welches infolge Hydrolyse, begünstigt durch die Gegenwart von Alkalihydroxyd, sich in CO_2 und H_2S zerlegt und dann die H_2S-Reaktion gibt. Daß gleichzeitig CO entsteht, kann aus der $PdCl_2$-Fällung nicht geschlossen werden, da COS, wie durch einen Versuch festgestellt wurde, ebenfalls auf $PdCl_2$ einwirkt. Jedoch ist es wahrscheinlich, daß dieses Gas entsteht.

Der folgende Versuch war eine Wiederholung des früheren und verfolgte den Zweck, sicher nachzuweisen, ob sich CO bildet oder nicht. Das Gas passierte:

1. verdünnte Jodlösung,
2. angesäuerte $CuSO_4$-Lösung,
3. konzentrierte KOH-Lösung,
4. zwei Waschflaschen mit alkoholischer Kalilauge,
5. Palladiumchlorürlösung.

Die angewendete Substanzmenge betrug etwa 2 *g* und die Dauer des Versuches wurde auf 1 Stunde 30 Minuten ausgedehnt. Der Versuch bestätigte die Ergebnisse des früheren. In der Vorlage 3 gab Bleiacetat wieder eine H_2S-Reaktion, desgleichen in der ersten Waschflasche von Vorlage 4, während in der zweiten, mit alkoholischer Lauge beschickten Waschflasche diese Reaktion gänzlich ausblieb, ein Zeichen, daß das COS schon durch die Lauge der ersten Waschflasche vollständig absorbiert war. Eine Schwärzung der $PdCl_2$-Lösung trat erst gegen Ende des Versuches ein und wurde kräftiger, als nach Abnahme der Vorlagen Luft durch sie gedrückt wurde, um die darin gesammelten Gase auf die $PdCl_2$-Lösung einwirken zu lassen.

Es muß bemerkt werden, daß diese Reaktionen zwar schwach waren, daß aber dennoch die Bildung von SO_2, COS und CO sicher nachgewiesen werden konnte. Ein Sublimat verschieden gefärbter Stoffe war ebenfalls entstanden. Bei Behandlung mit HCl ging mit Ausnahme des sublimierten S alles in Lösung. Der geschmolzene Rück-

stand im Schiffchen, mit rauchender Salzsäure in der Wärme wiederholt behandelt, hinterließ einen schwarzen Anteil, der, vorsichtig in einer CO_2-Atmosphäre erhitzt, zu Kugeln von metallischem Aussehen schmolz. Durch die Lötrohrprobe (Rauchen des geschmolzenen Sb-Kornes und Bildung eines Netzes von Sb_2O_3-Nadeln) konnte nachgewiesen werden, daß es sich um metallisches Sb handelte.

Da hiernach Sb_2S_3 und CO_2 in der Rotglut unzweifelhaft miteinander reagieren, so war es interessant festzustellen, bei welcher Temperatur diese Reaktion beginnt. Um diesen Punkt möglichst scharf bestimmen zu können, wurde die Entfärbung einer schwachen Jodstärkelösung durch das bei der Reaktion entstehende SO_2-Gas zu seiner Erkennung gewählt. Es wurde $1\,g$ Sb_2S_3 im Ubbelohde Widerstandsofen langsam erhitzt. Zur Messung der Temperatur gelangte ein Le Chatelier'sches Pyrometer zur Anwendung.

Die erste deutliche Entfärbung der Jodstärkelösung wurde bei 530° C. konstatiert; die Lösung gab eine schwache H_2SO_4-Reaktion. Bei 560° C. war die Entfärbung rascher und die Bildung von H_2SO_4 in der Vorlage sehr deutlich. Als die Temperatur 600° C. erreicht hatte, trat die Entfärbung der Jodstärkelösung sehr rasch ein. Das bei diesem Versuche angewendete Sb_2S_3 war sehr dicht und es schien nicht ausgeschlossen, daß Sb_2S_3 in fein verteiltem Zustande sich anders verhielte.

Für den nächsten Versuch wurde eine kleinere Menge (etwa $1{\cdot}5\,g$) Sb_2S_3 aus reinem Brechweinstein nach Angabe von Vortmann und Metzel[1] gefällt und bei 230° C. im CO_2-Strome getrocknet. Das so erhaltene Sb_2S_3 war von mattgrauer Farbe, sehr leicht und locker und zeigte keinen Anschein einer Sinterung. Bei diesem Präparat wurde merkwürdigerweise das Auftreten von SO_2 schon bei 290° C. festgestellt. Die Entfärbung einer schwachen Jodstärkelösung beanspruchte etwa 1 Minute und in der Lösung konnte eine geringe Menge H_2SO_4 nachgewiesen werden. Die Bildung von

[1] Zeitschr. f. analyt. Ch., Bd. 44 (1905), p. 526.

SO_2 ging bei 400° C. noch sehr langsam vor sich. Bei 700° C. war die Entfärbung der Jodlösung eine momentane.

Um die Einwirkung des CO_2 auf das Sb_2S_3 und die sich dabei abspielenden Reaktionen besser übersehen zu können, war es von Wichtigkeit, zunächst das Verhalten des Sb_2S_3 in einer indifferenten Atmosphäre zu prüfen. Hierzu schien reines N-Gas geeignet zu sein, das durch Erwärmen einer Mischung von $NaNO_2$, NH_4Cl und $Na_2Cr_2O_7$ erzeugt wurde. Die Reinigung und Trocknung dieses Gases wurde mittels KOH, Natronkalk, glühender Kupferspäne, $CaCl_2$, H_2SO_4 und P_2O_5 vorgenommen.

Das Sb_2S_3 war wieder auf helle Rotglut erhitzt. In der Jodvorlage zeigte sich eine sehr schwache SO_2-Reaktion, da im Laufe von 45 Minuten 3 Tropfen einer $^n/_{10}$ Jodlösung entfärbt wurden. Dieses Auftreten von SO_2 kann nur so erklärt werden, daß der N trotz der Reinigung mittels glühender Cu-Späne nicht vollkommen sauerstofffrei zu erhalten war.

Weiter wurde eine sehr deutliche Schwefelausscheidung neben Sublimation beträchtlicher Mengen von unverändertem Sb_2S_3 und einer Spur von orangerotem Antimonoxysulfid beobachtet. Im Sublimat konnte außerdem eine geringe Menge von metallischem Sb nachgewiesen werden. Auch im Schiffcheninhalt war etwas Antimonmetall entstanden.

Aus der Gesamtheit der bei den letzten Versuchen erhaltenen Reaktionen ist zu ersehen, daß Sb_2S_3 und CO_2 schon bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur miteinander reagieren.

Der Beginn der chemischen Reaktion ist von der Beschaffenheit des angewendeten Sb_2S_3 abhängig; während feinverteiltes Sulfid bereits bei 290° C. nachweisbare Mengen von SO_2 liefert, tritt diese Reaktion beim dichten Sb_2S_3 erst bei etwa 530° C. ein. Bei Hellrotglut spielen sich kompliziertere Prozesse ab. Es scheint, daß dann zwei Hauptreaktionen und eine Nebenreaktion die Ursache der beobachteten Erscheinungen bilden.

Da bei der Erhitzung von Sb_2S_3 im Stickstoffstrom ebenfalls metallisches Sb und S als Spaltungsprodukte entstehen,

so deutet dies darauf hin, daß das Sb_2S_3 in einer indifferenten Atmosphäre auf Hellrotglut erhitzt, sich spaltet nach:

$$\text{I}\ldots\quad Sb_2S_3 \rightarrow Sb_2+S_3$$

Die Entstehung von Sb-Oxysulfiden beweist ferner, daß ein Oxydationseingriff des CO_2 gleichzeitig stattfinden muß.

Da verschieden gefärbte Oxysulfide dabei gebildet werden, ist es wahrscheinlich, daß sich mehrere Reaktionen parallel einstellen, welche S-ärmere und S-reichere Produkte liefern. Es wären folgende Reaktionen denkbar:

$$\text{II } a)\ldots\quad Sb_2S_3+CO_2 \rightarrow Sb_2OS_2+CO+S$$
$$b)\ldots\quad Sb_2S_3+2CO_2 \rightarrow Sb_2O_2S+2CO+2S$$
$$c)\ldots\quad Sb_2S_3+3CO_2 \rightarrow Sb_2OS_2+3CO+SO_2.$$

Statt der Gleichungen II*a* und II*b* könnten auch folgende aufgestellt werden:

$$Sb_2S_3+CO_2 \rightarrow Sb_2OS_2+COS$$
$$Sb_2S_3+2CO_2 \rightarrow Sb_2O_2S+2COS.$$

Da aber das COS bei Hellrotglut zerfällt, so ist es wahrscheinlicher, daß es durch einen sekundären Prozeß entsteht.

Berthelot[1] und Petuchoff[2] haben beobachtet, daß CO_2 und S bei Rotglut aufeinander so reagieren, daß das entweichende Gasgemisch eine kleine Menge SO_2, CO und COS enthält. Da nun die Abspaltung von S beobachtet wurde, so sind an den kälteren Stellen der Röhre die Bedingungen für die Entstehung von COS gegeben.

Berthelot führt die Bildung von CO, SO_2 und COS nicht auf einen direkten Eingriff des S in das CO_2 zurück, sondern er nimmt eine vorherige sehr geringe Dissoziation des CO_2 an. Abgesehen davon, daß die Dissoziationstemperatur des CO_2 weit höher als Rotglut angenommen wird, müßten auch andere Substanzen, welche bei Rotglut oxydationsfähig

---

[1] Compt. rend., Bd. 96 (1883), p. 298.

[2] Ber. d. chem. Ges., Bd. 14 (1881), p. 1707.

sind und beständige Oxyde liefern, mit dem CO_2 reagieren, falls wirklich eine Spaltung des CO_2 bei dieser Temperatur eintreten sollte. Die Einwirkungstemperatur müßte dann von der Natur der gewählten Substanz ganz unabhängig sein, da nach Berthelot's Ansicht das CO_2 früher eine Dissoziation erleiden muß. Aus einigen Versuchen, die zum Teil später angeführt werden sollen, stellte sich aber heraus, daß dies nicht der Fall ist.

So wurde gefunden, daß CO_2 auf

gefälltes, fein verteiltes Sb_2S_3 bei..... 290° C.,
gefälltes, aber dichtes Sb_2S_3 bei..... 530° C.,
geglühtes ZnS bei ..... 750° C.,
metallisches Sb bei..... 830° C.,
elektrolytisches Cu in Drahtform bei..1070° C.

einzuwirken beginnt. Die von Berthelot angegebene Erklärung des Prozesses hat deshalb wenig Wahrscheinlichkeit.

Costeanu[1] bemerkt, daß CO_2 ganz ohne Einwirkung auf Sb_2S_3 wäre und schlägt vor, um krystallisierte Sulfide zu erhalten, ein Umschmelzen derselben in einer CO_2-Atmosphäre vorzunehmen. Die Temperaturen, bei welchen die Untersuchungen bezüglich des Sb_2S_3 ausgeführt wurden, sind aus der Abhandlung nicht zu ersehen, jedoch aus der letzten Bemerkung kann geschlossen werden, daß sie auch auf geschmolzene Sulfide erstreckt wurden. Daß eine Einwirkung von CO_2 auf geschmolzenes Sb_2S_3 nicht stattfindet, steht mit meinen Beobachtungen im Widerspruch.

Der letzten Reihe von Versuchen zufolge erscheint es ausgeschlossen, die quantitative Bestimmung von höheren Oxyden des Sb durch Schmelzen derselben mit Sb_2S_3 in einer CO_2-Atmosphäre auszuführen.

Der folgende Versuch sollte feststellen, ob dies bei Anwendung einer N-Atmosphäre möglich wäre.

$0{\cdot}0917\,g$ Sb_2O_4, mit etwa der sechsfachen Menge Sb_2S_3 gemischt, wurden im N-Strom auf Rotglut erhitzt und das

---

[1] Compt. rend., Bd. 156/I (1913), p. 1985.

entstandene SO_2 mit Jodlösung gemessen. Verbraucht wurden $5 \cdot 22\,cm^3$ $^n/_{10}$ Jodlösung und das Resultat ergab $0 \cdot 2383\,g$ Sb_2O_4, somit wieder ein ganz falsches Ergebnis. Der wie beim vorigen Versuch gereinigte N enthielt zwar Spuren von Sauerstoff, aber diese geringe Verunreinigung konnte unmöglich die Ursache eines solchen Fehlers sein. Auch bei dieser Bestimmung war im Rückstand des Schiffchens metallisches Sb und im Sublimat wieder S nachweisbar.

Dieser außerordentlich hohe Jodverbrauch konnte nicht anders als dadurch erklärt werden, daß nicht nur der an fünfwertiges Sb gebundene Sauerstoff des Sb_2O_4 auf das Sb_2S_3 oxydierend wirkt, sondern daß die Oxydation eine weitergehende sein muß, obwohl nach Rose[1] eine solche Reaktion nicht zu erwarten ist, da er folgendes darüber schreibt:

»Wenn Sb_2O_3 mit Sb_2S_3 geschmolzen wird, verbindet es sich leicht mit demselben, ohne dabei, wenn es rein ist, SO_2 zu entwickeln.«

Um sich von dem Verhalten dieser beiden Stoffe in einer N-Atmosphäre zu überzeugen, wurde ein Gemenge der Substanzen geschmolzen und auf Bildung von SO_2 geprüft. Das Sb_2O_3, gewonnen durch Fällung einer reinen Brechweinsteinlösung mittels H_2SO_4 und gereinigt durch Sublimation im CO_2-Strome, wurde in prachtvollen, farblosen Nadeln erhalten und erwies sich, mit HCl und KJ geprüft, völlig frei von höheren Oxyden des Sb. Es wurden etwa $0 \cdot 6\,g$ Sb_2O_3 und $0 \cdot 4\,g$ Sb_2S_3 nach dem Pulvern gemischt und im N-Strom zum Schmelzen gebracht. Sobald Rotglut erreicht war, trat Entfärbung der vorgelegten Jodstärkelösung ein. Für einen Tropfen $^n/_{10}$ Jodlösung waren anfangs 1·5 bis 2 Minuten, später jedoch viel mehr Zeit erforderlich. Nachdem der Versuch eine Stunde gedauert hatte, wurde auf Hellrotglut erhitzt und die Entfärbung der Jodlösung wurde dann wieder lebhafter. Im ganzen wurden 35 Tropfen (etwa $2 \cdot 8\,cm^3$ $^n/_{10}$ Jodlösung) verbraucht. Die sonst beobachteten Erscheinungen waren folgende:

Das Sublimat in der Röhre bestand aus Sb_2S_3 neben wenig orangerotem Sb-Oxysulfid und etwas metallischem Sb

---

[1] Rose Finkener, Handb. d. analyt. Ch., 6. Aufl., I. Bd., p. 423.

und S. Im Schiffchen blieb geschmolzenes, dunkelrotes Antimonglas zurück, welches vermutlich Spuren von metallischem Sb enthielt; ein sicherer Nachweis war wegen der kleinen Menge nicht möglich.

Der gleiche Versuch, mit einem Antimonglas aus der Lehrkanzelsammlung wiederholt, führte ebenfalls zur Bildung von SO_2.

Durch diesen Versuch ist erwiesen, daß nicht nur höhere Oxyde des Sb, sondern auch schon Sb_2O_3 mit Sb_2S_3 gemengt, in indifferentem Gas erhitzt bei entsprechender Temperatur SO_2 liefern und daß daher diese Reaktion weder für den Nachweis noch für die quantitative Bestimmung höherer Sb-Oxyde in solchen Gemischen verwertet werden kann.

Die Schwierigkeit, das Sb_2O_4 neben anderen Oxyden und Schwefelverbindungen des Antimons zu bestimmen, ergab für eine spätere Untersuchung[1] die Notwendigkeit, die Menge dieses Bestandteiles der Röstprodukte des Sb_2S_3 durch Rechnung festzustellen.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. B. Reinitzer, für die wertvollen Ratschläge und die stets hilfsbereite Unterstützung, die er mir bei meiner, unter seiner Aufsicht ausgeführten Arbeit, hat zuteil werden lassen, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

---

[1] »Beiträge zur Theorie der Antimonsulfidröstung«, vom Verf.

Über die Einwirkung von CO_2 bei höherer Temperatur auf einige Metalle und Metallverbindungen

Von

Dr. Ferruccio v. Bacho

Aus dem anorganisch-chemisch-technologischen Laboratorium der k. k. Technischen Hochschule in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. November 1915)

Zu diesen Untersuchungen wurde ich durch Beobachtungen über die Einwirkung des CO_2 auf Sb_2S_3 angeregt, die ich gelegentlich meiner Arbeit über die quantitative Analyse des Sb_2S_3 und seiner Röstprodukte[1] gemacht hatte. Sie sind im Anschluß an sie in der dort beschriebenen Art ausgeführt. Zu den Erhitzungen diente ein elektrischer Widerstandsofen; die Temperatur wurde mit dem Le Chatelier'schen Pyrometer gemessen. Da voraussichtlich höhere Temperaturen erforderlich waren, wurde die Erhitzung der Probenschiffchen in einer Porzellanröhre vorgenommen, an die eine zur Aufnahme von Reagentien dienende Waschflasche angeschlossen war.

ZnS und CO_2.

Das ZnS wurde durch wiederholtes Glühen von reinstem $ZnSO_4$ im H_2S-Strome erhalten, bis im Präparat keine H_2SO_4 mehr nachweisbar war. Die erste Einwirkung der Reaktionsgase auf eine sehr schwache Jodstärkelösung war bei **750°** C.

---

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. 37, 2. und 3. Heft, 1916.

bemerkbar. Sobald die Temperatur 850° C. erreicht hatte, war die Entfärbung ziemlich lebhaft. Bei 900 bis 950° C. wird 1 Tropfen $^n/_{10}$ Jodlösung in kurzer Zeit entfärbt. Nun wurde die Temperatur auf 1000° C. erhöht und die Erhitzung durch 30 Minuten fortgesetzt. Die Reaktionen der austretenden Gase waren folgende:

Der Inhalt der Jodvorlage zeigte mit $BaCl_2$ eine starke Fällung. Sowohl in einer wässerigen als auch in einer alkoholischen Kalilauge konnte mit Bleiacetat keine H_2S-Reaktion erhalten werden. Eine $PdCl_2$-Lösung zeigte die **CO**-Reaktion.

Der Prozeß hatte somit einen glatten Verlauf nach der Gleichung:

$$ZnS + 3CO_2 \rightarrow ZnO + SO_2 + 3CO.$$

Metallisches Cu und CO_2.

Die Untersuchung dieser Reaktion war auch deshalb erforderlich, weil bei früher angestellten Versuchen das CO_2 von O-Spuren durch Überleiten über glühendes Cu gereinigt wurde. Es war daher geboten, sich zu überzeugen, ob dabei die Bedingungen zu einer CO-Bildung vorhanden sind, wie dies einige Autoren behaupten, da bejahenden Falles bei Verwendung eines solchen CO_2 für andere Reaktionen Irrtümer entstehen mußten.

In der Literatur sind darüber folgende Angaben zu finden:

Nach Limpricht[1] wird CO_2 durch glühendes Cu (erhalten aus gekörntem CuO durch Reduktion mittels Wasserstoff) beträchtlich reduziert und es tritt dabei reichlich CO auf.

Lautemann[2] bestätigt die Angaben Limpricht's für schwammiges Cu, jedoch bei Anwendung von Kupferdrehspänen tritt nach ihm nur eine sehr geringe Reduktion zu CO ein.

Perrot[3] behauptet, daß reines Cu auf CO_2 nicht einwirke, weder bei Hell- noch bei Dunkelrotglut, wohl aber Cu, welches durch Eisen oder Messing verunreinigt ist.

---

[1] Ann. der Chem. und Pharm., Bd. 108 (1858), p. 46.

[2] Liebig's Annalen, Bd. 109, p. 301.

[3] Compt. rend., Bd. 48 (1859), p. 53.

Nach Schrötter[1] wird das CO_2 nur dann durch Cu in der stärksten Rotglühhitze zersetzt, wenn letzterem Wasserstoff anhaftet.

Zunächst wurde eine 20 *cm* lange Schichte, zur Hälfte aus Kupferspänen und zur anderen Hälfte aus Kupferdrahtnetz bestehend, im Wasserstoffstrom geglüht und hierauf, um anhaftenden Wasserstoff zu verdrängen, 2 Stunden lang im CO_2-Strome auf dunkle Rotglut erhitzt. Nach dieser Zeit wurde das über die glühende Kupferschicht streichende CO_2 in eine $PdCl_2$-Lösung eingeleitet. Innerhalb einer Stunde war keine Einwirkung bemerkbar. Auch nachdem die Temperatur auf helle Rotglut erhöht worden war, trat nach einer Stunde keine sichtbare Veränderung in der Vorlage ein.

Dieser Versuch lieferte den Beweis, daß das bei meinen früheren Versuchen nachgewiesene CO nicht auf eine Reduktion des CO_2 durch glühendes Cu zurückzuführen war.

Die Empfindlichkeitsgrenze für den Nachweis von CO mit $PdCl_2$ wird nach Fodor[2] mit 0·1 cm^3 CO erreicht.

Cl. Winkler[3] gibt als kleinste analytisch festzustellende Menge 0·01 cm^3 gleich 0·0000125 *g* CO an, und zwar für den Fall, daß das CO zuerst absorbiert und dann in der Lösung mit $PdCl_2$ nachgewiesen wird.

Der nächste Versuch bezweckte die Feststellung der Temperatur, bei welcher eine Einwirkung von CO_2 auf metallisches Cu, nachweisbar durch $PdCl_2$, beginnt.

Etwa 6 *g* elektrolytisches Cu in Drahtform wurden früher an der Luft ausgeglüht, dann durch Reduktion mittels Dämpfen von Methylalkohol in blankes Metall übergeführt und im elektrischen Widerstandsofen im CO_2-Strom langsam erhitzt. Zunächst wurde die Temperatur auf 600° C. durch eine Stunde erhalten, um Feuchtigkeit und anhaftende Gase zu entfernen, dann wurde sie derart langsam erhöht, daß der Temperaturanstieg um 10° C. etwa 1·5 bis 2 Minuten be-

---

[1] Ber. der Wiener Akad., Bd. 34, p. 27.

[2] Zeitschr. für anal. Chemie, Bd. 22, p. 81.

[3] Ebenda, Bd. 28, p. 269.

anspruchte. Den Anfang der Reaktion sollte wieder eine $PdCl_2$-Lösung anzeigen.

Bei etwa 1070° C. war das erste Anzeichen einer Bräunung sichtbar, die bei 1100° C. deutlich wurde.

Eine weitere Erhöhung der Temperatur hatte eine schwarze Fällung zur Folge. Der Versuch wurde durch eine Stunde bei einer Temperatur von 1200° C. fortgesetzt und das Cu dann im CO_2-Strome erkalten gelassen. Die Einwirkung ist bei dieser Temperatur noch keine sehr lebhafte; quantitativ wurde sie nicht verfolgt. Das Kupfer war zu drei Kugeln zusammengeschmolzen, die eine rauhe Oberfläche und eine matte, rötliche Farbe ohne jeden Metallglanz zeigten. Das gebildete Kupferoxydul war als charakteristisch rote, stellenweise dickere Schichte besonders unter dem Mikroskop deutlich erkennbar. Bei Behandlung mit konzentrierter Salzsäure verschwand sofort diese Oxydulschicht und der Metallglanz kam zum Vorschein.

Somit reagiert reines kompaktes Cu mit CO_2 erst bei beginnendem Schmelzen[1] des Metalls unter Bildung von Cu_2O und CO. Die Einwirkung des CO_2 wird nach dem Schmelzen des Cu erschwert, wenn, wie hier, die Oberfläche des Metalls dabei bedeutend an Ausdehnung verloren hat.

Metallisches Sb und CO_2.

Die erste Einwirkung des Reaktionsgases auf die $PdCl_2$-Lösung konnte bei 830° C. festgestellt werden und war dann bei 870° C. sehr deutlich. Der Versuch wurde, nach Erhöhung der Temperatur auf 1100° C., durch eine Stunde fortgeführt. Die $PdCl_2$-Lösung war nach beendetem Versuche vollständig

---

[1] Schmelzpunkt des Cu, Dammer, Handb. der anorg. Chemie:
nach Clement ..... 1080° C.,
» Hebman, Lawrence und Barr ..... 1095° C.,
» Rudolfi ..... 1083° C.,
» Violle ..... 1054° C.,
» Holborn und Davy ..... 1065 bis 1084° C. (steigt bei Gegenwart von Luft).

gefällt. Es trat eine starke Sublimation ein und es war notwendig, das austretende Gas, bevor es in die $PdCl_2$-Vorlage gelangte, einer Filtration durch zwei Wattefilter zu unterziehen. Im Sublimat konnte reichlich Sb_2O_3 nachgewiesen werden, da es, mit Weinsäure behandelt, eine Lösung gab, die filtriert, mit HCl und H_2S-Wasser versetzt, eine starke Antimonreaktion gab. Höhere Oxydationsstufen des Sb waren nicht entstanden.

Der Prozeß verläuft demnach bei 1100° C. nach dem Schema:

$$2Sb + 3CO_2 \rightarrow Sb_2O_3 + 3CO.$$

Zur Kenntnis der Benzaldehyd-*o*-sulfosäure

Von

Isidor Goldberger

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Dezember 1915)

Die bei den Aldehydsäuren auftretende Esterisomerie[1] konnte möglicherweise auch bei Aldehydsulfosäuren auftreten; dies vermuteten sowohl R. Wegscheider als Reinhold List.[2] Ich habe daher auf Veranlassung von Prof. Wegscheider diesbezügliche Versuche begonnen. Diese mußten aus äußeren Gründen vorzeitig abgebrochen werden und haben nicht zur Erledigung der Frage geführt; immerhin sind aber einige Beobachtungen gemacht worden, die eine Mitteilung rechtfertigen.

Für die Versuche wurde technisches Natriumsalz der Benzaldehyd-*o*-sulfosäure verwendet, welches die Anilinfabriken vorm. Joh. Rud. Geigy Herrn Prof. Wegscheider zur Verfügung gestellt hatten und welches nach gütiger Mitteilung dieser Firma sehr beträchtliche Mengen von anorganischen Salzen enthielt.

Reinigung des technischen Natriumsalzes.

200 *g* wurden in 600 cm^3 heißen Wassers gelöst, von ungelösten Verunreinigungen durch Filtration befreit und in

---

[1] Wegscheider, Monatshefte für Chemie, *13*, 252 (1892).

[2] Briefliche Mitteilung an Prof. Wegscheider.

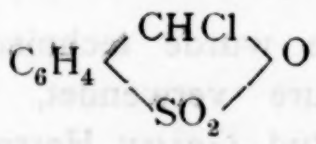
einem Kolben, aus dem die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt war, bis zur beginnenden Ausscheidung eingedampft; die Ausscheidung zeigte sich durch starkes Stoßen an. Dann wurde in einer Krystallisierschale erkalten gelassen, die Krystalle abfiltriert und die Mutterlauge weiter eingedampft. So wurde eine größere Zahl von Fraktionen erhalten. Diejenigen, welche sich beim Erhitzen am Platinblech als reich an organischer Substanz erwiesen, und die daran armen wurden gesondert nach dem Vorgang von Gnehm und Schüle[1] mit Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten schieden sich aus dem Alkohol lange, gut ausgebildete, farblose Prismen ab, entsprechend der Beschreibung der genannten Autoren. Das lufttrockene Salz scheint noch 1 Mol Krystallwasser zu enthalten.

3·1415 *g* lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0·2678 *g*.
H_2O gef. 8·52, ber. für $C_7H_5O_4SNa.H_2O$ 7·97%.

Gnehm und Schüle geben über den Wassergehalt nichts an; sie sagen auch nicht, wie sie das Salz für die Natriumbestimmung getrocknet haben.

Chlorid der Benzaldehyd-*o*-sulfosäure.

Ein Chlorid von der Formel $C_7H_5O_3ClS$ und dem Schmelzpunkt 114° ist schon von List und Stein[2] durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf benzaldehyd-*o*-sulfosaures Natrium erhalten worden. Sie schreiben ihm die Formel



zu. Bei der Darstellung dieses Chlorids wurden folgende Beobachtungen gemacht.

Wenn gleiche Gewichtsmengen von lufttrockenem Natriumsalz und Phosphorpentachlorid verrieben werden, so tritt starke Reaktion ein. Nachdem sie abgelaufen war, wurde in Wasser eingetragen. Das Gewicht des ungelöst bleibenden Chlorids betrug ungefähr zwei Drittel von dem des angewendeten

[1] Liebig's Ann., *299*, 364 (1898).

[2] Ber. der Deutchen chem. Ges., *31*, 1668 (1893); siehe auch Chem. Zentr., 1898, I, 540 (Société chimique des Usines du Rhône).

Salzes. Es wurde im Vakuum getrocknet und schmolz ungefähr bei 104 bis 106°. Durch Umkrystallisieren aus Benzol konnte der Schmelzpunkt auf 113·5 bis 115° gebracht werden. Man erhält so schöne Krystalle, die aber bei der Bestimmung nach Carius einen wesentlich höheren Chlorgehalt zeigten, als der erwarteten Formel entspricht.

I. 0·1806 *g* (Schmelzp. 105 bis 106°) gaben 0·1603 *g* AgCl.
II. 0·1767 *g* von derselben Darstellung gaben 0·1506 *g* AgCl.
III. 0·2406 *g* von einer zweiten Darstellung (Schmelzp. 110 bis 112°) gaben 0·3548 *g* CO_2, 0·0553 *g* H_2O.
IV. 0·1828 *g* von derselben Darstellung gaben 0·2697 *g* CO_2, 0·0432 *g* H_2O.
V. 0·1970 *g* von einer dritten Darstellung (Schmelzp. 113·5 bis 115°) gaben 0·1655 *g* AgCl.

Gef. Cl I. 21·96, II. 21·09, V. 20·79; C III. 40·22. IV. 40·24; H III. 2·57, IV. 2·64%. Ber. für $C_7H_5O_3ClS$ Cl 17·33, C 41·06, H 2·46%; für ein Gemisch von 84·5 Gewichtsteilen $C_7H_5O_3ClS$ und 15·5 Gewichtsteilen $C_7H_5O_2Cl_3S = C_6H_4(CCl_2H)(SO_2Cl)$ Cl 21·0, C 39·8, H. 2·4%.

Herr Hofrat Prof. V. v. Lang, der die Güte hatte, die Krystalle zu untersuchen, teilt darüber folgendes mit:

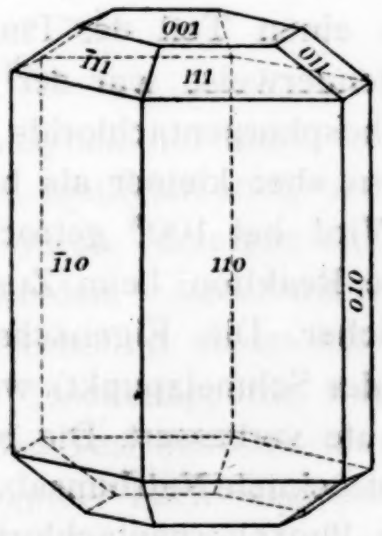
»Krystallsystem: monoklinisch.

$a : b : c = 0·5774 : 1 : 0·6515.$

$ac = 90° 29'.$

Beobachtete Formen: 100, 001, 110, 011, 111, $\bar{1}11$.

	Gerechnet		Beobachtet	
100.110	33°	5'		
110.010	*56	55	56°	55'
110.1$\bar{1}$0	66	10		
010.011	60	0		
011.001	*30		30	appr.
011.0$\bar{1}$0	60			
010.111	66	43	...66°	40'
010.$\bar{1}$11	66	33		
100.111	52	24		
111.011	37	11		
011.$\bar{1}$11	37	40		
$\bar{1}$11.$\bar{1}$00	52	45		
110.111	43	12		
111.001	46	24	...46	53
001.$\bar{1}$11	46	49		
$\bar{1}$11.$\bar{1}$10	43	35		
110.001	*89	36	89	36
100.001	89	31	89	8



Mit Ausnahme der ausgezeichneten Spaltungsfläche 001 waren alle anderen Flächen, namentlich Fläche 011, ganz ungeeignet zu genauen Messungen. Die Messungen würden daher eher für das rhombische System sprechen. Allein Platten parallel der Spaltungsfläche zeigen zwei unsymmetrisch gelegene Achsen mit negativem Charakter, die eine bei einem Drittel des Gesichtsfeldes, die andere am äußersten Rand desselben, wodurch die Symmetrieebene bestimmt wird. Allerdings zeigen manche Platten zwei symmetrisch gelegene Achsen; allein bei Natriumlicht erkennt man sofort, daß dieselben verschiedenen Achsensystemen angehören und die Erscheinung eine Folge von Zwillingsbildung ist.«

Bei einem anderen Versuch wurden 0·5 *g* des Natriumsalzes mit 1 *g* PCl_5 verrieben und nach Ablauf der Reaktion noch am Wasserbad erwärmt, wobei keine weitere auffällige Reaktion, wohl aber Lösung eintrat. Nach dem Eintragen in Wasser war der Schmelzpunkt des Ungelösten 107°, nach dem Umkrystallisieren aus Benzol 114·5°.

0·1638 *g* gaben 0·1286 *g* AgCl oder 19·42% Cl.

Das umkrystallisierte Produkt wog 0·32 *g*. Die Ausbeute war also durch die Vermehrung des Phosphorpentachlorids etwas besser geworden, was begreiflich ist, da das gleiche Gewicht Phosphorpentachlorid zur Umwandlung in das Monochlorid nicht ausreicht, wenn das Salz Wasser enthält und dieses einen Teil des Phosphorpentachlorids zersetzt. Aber auffallenderweise war der Chlorgehalt trotz der Vermehrung des Phosphorpentachlorids und des Erwärmens nicht größer, sondern eher kleiner als bei den früheren Versuchen.

Wird bei 100° getrocknetes Natriumsalz verwendet, so ist die Reaktion beim Zusammenreiben mit Phosphorchlorid schwächer. Die Eigenschaften des Produkts (insbesondere auch der Schmelzpunkt) werden hierdurch nicht geändert, die Ausbeute verbessert. Die beste Ausbeute wurde erhalten, als das getrocknete Natriumsalz mit der anderthalbfachen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid verrieben wurde; das Gewicht des Rohproduktes war 94% des Natriumsalzes, das des aus Benzol umkrystallisierten Produkts vom Schmelzpunkt 114° 87%.

I. 0·1415 *g* (dargestellt aus 1 Teil Salz und 1·1 Teilen PCl_5, Schmelzpunkt 114 bis 116°) gaben 0·1031 *g* AgCl.

II. 0·1803 *g* (dargestellt aus 1 Teil Salz und 1·5 Teilen PCl_5, Schmelzpunkt 113 bis 115°) gaben 0·1461 *g* AgCl.

Cl gef. I. 18·03, II. 20·04%.

Das Produkt der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz ist also wahrscheinlich ein Chlorid der Benzaldehyd-*o*-sulfosäure, dem in wechselnder Menge ein durch Benzol nicht entfernbarer chlorreicherer Stoff anhaftet. Die Aufklärung der Natur der Beimengung bedarf weiterer Versuche. Man könnte an ein isomorphes Gemisch des Chlorids der Benzaldehydsulfosäure mit ω-Dichlortoluolsulfochlorid denken. Aber eine solche Isomorphie ist selbst dann nicht sehr wahrscheinlich, wenn man dem Benzaldehydsulfochlorid die normale Formel zuschreibt und noch weniger, wenn man ihm die isomere Formel erteilt.

Aus diesem Gemisch kann man das reine Benzaldehydsulfochlorid erhalten, wenn man eine Viertelstunde mit Methylalkohol erwärmt und dann in Wasser gießt. Die Ausscheidung schmolz bei 114 bis 115·5°, änderte beim Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt nicht und gab mit einem Rohprodukt der Phosphorpentachlorideinwirkung auf das Natriumsalz vom Schmelzpunkt 106° den Mischschmelzpunkt 110 bis 111°, also keine Schmelzpunktserniedrigung.

0·1729 *g* gaben nach Carius 0·1210 *g* AgCl.

Cl gef. 17·32, ber. für $C_7H_5O_3ClS$ 17·33%.

Das Chlorid ist gegen Methylalkohol recht beständig. Nach fünfwöchigem Stehen mit Methylalkohol, wobei der größte Teil sich löste, konnte es durch Versetzen mit Wasser größtenteils wiedergewonnen werden. Auch nach sechsstündigem Erhitzen mit Methylalkohol in einem mit Chloroform beschickten V. Meyer'schen Trockenapparat, wobei alles in Lösung ging, konnte ein großer Teil des Chlorids wiedergewonnen werden. Dagegen konnte nach sechsstündigem Erhitzen der methylalkoholischen Lösung am Wasserbad aus der dunklen Flüssigkeit durch Eingießen in Wasser nur wenig Chlorid zurückgewonnen werden. Das Filtrat gab an

Äther einen Sirup ab, der auch in Benzol nicht unerheblich löslich war. Er wurde wegen Materialmangel nicht untersucht. Vielleicht lag hier der ψ-Ester der Benzaldehyd-*o*-sulfosäure vor.

Beim Kochen mit Wasser geht das Chlorid leicht in die sirupöse Benzaldehyd-*o*-sulfosäure über.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Chlorid der Benzaldehyd-*o*-sulfosäure.

Das bei 114° schmelzende Chlorid ist gegen Phosphorpentachlorid recht beständig. Als es mit dem gleichen Gewicht Phosphorpentachlorid 4 Stunden im Ölbad erhitzt wurde, wobei die Temperatur des Bades allmählich von 120 bis 150° stieg, war keine deutliche Einwirkung zu bemerken. Nach dem Abdestillieren der Phosphorchloride wurde der Rückstand aus Benzol umkrystallisiert. Man erhielt schöne Krystalle vom Schmelzpunkt 104 bis 108°, die mit dem bei 114° schmelzenden Chlorid keine Schmelzpunktserniedrigung gaben. Das Präparat enthielt jedoch mehr Chlor als das verwendete Chlorid und als die Rohprodukte der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz.

0·1714 *g* gaben 0·1717 *g* AgCl oder 24·78% Cl.

Das Chlorid war also größtenteils unverändert geblieben, aber die ihm anhaftende chlorreichere Verunreinigung hatte sich immerhin vermehrt.

In der beträchtlichen Beständigkeit des Chlorids gegen Phosphorpentachlorid kann ein Grund erblickt werden, ihm die von List und Stein angenommene Formel zuzuschreiben, da Phosphorpentachlorid auf Benzaldehyd schon bei Zimmertemperatur einwirkt.[1] Zwingend ist der Schluß nicht, da auch bei Annahme der normalen Sulfochloridformel eine schützende Wirkung der Sulfochloridgruppe auf die Aldehydgruppe vorliegen könnte. Sterische Hinderungen bei der Überführung

[1] Cahours, Ann. Ch. Pharm., *70*, 39 (1849).

der CO-Gruppe in die CCl_2-Gruppe sind bei aliphatischen Ketonen bekannt.[1]

Bei höherer Temperatur (180°) verhält sich das Chlorid wie ein echtes Sulfochlorid, indem die Gruppe SO_2Cl durch Cl ersetzt wird.[2] Daneben tritt Oxydation und Ersatz des Carbonylsauerstoffs durch Chlor ein, so daß *o*-Chlorbenzalchlorid und *o*-Chlorbenzoesäure entstehen. Ob die beiden Stoffe unabhängig voneinander (also durch Nebenreaktionen) entstehen oder ob das *o*-Chlorbenzalchlorid das Zwischenprodukt bei der Bildung der Chlorbenzoesäure ist, bleibe dahingestellt. Henry[3] hat *o*-Chlorbenzalchlorid durch Chromsäure zu Chlorbenzoesäure oxydiert.

Die Versuche verliefen ohne erkennbaren Grund etwas verschieden; bisweilen blieb selbst bei 180° das Chlorid großenteils unverändert. Das Chlorid wurde mit dem dreifachen Gewicht Phosphorpentachlorid 6 bis 8 Stunden im Einschmelzrohr auf 180° erhitzt. Bei einem Versuch wurde das Rohprodukt in Wasser aufgenommen und mit Benzol ausgeschüttelt. Dieses nahm einen Stoff vom Schmelzpunkt 102 bis 106° auf, der aus Benzol umkrystallisiert wurde und sich als unverändertes Chlorid erwies.

I. 0·1757 *g* (Schmelzp. 114 bis 115°) gaben 0·1585 *g* AgCl oder 22·32% Cl.

II. 0·1940 *g* (Schmelzp. 111 bis 112°) gaben 0·1645 *g* AgCl oder 20·98% Cl.

Bei den übrigen Versuchen wurde zunächst das Flüchtige im Vakuum abdestilliert. Der Destillationsrückstand liefert beim Umkrystallisieren aus Benzol *o*-Chlorbenzoesäure. Das Destillat schied bisweilen Krystalle aus, die bei 107 bis 109° schmolzen und durch den Mischschmelzpunkt als unverändertes Chlorid erkannt wurden. Durch Stehen des Filtrats im Vakuum wurde noch eine Krystallisation erhalten, die bald aus dem

---

[1] Borsche und Fittig, Ann. Ch. Pharm., *133*, 114 (1865); Faworsky, Journ. für prakt. Chem. (2), *51*, 536 (1895); Petrenko-Kritschenko, Pissarschewsky und Herschkowitsch, Lieb. Ann., *289*, 52 (1896).

[2] Carius, Ann. Ch. Pharm., *114*, 145 (1860); Barbaglia und Kekule, Ber. der Deutschen Chem. Ges., *5*, 875 (1872).

[3] Ber. der Deutschen chem. Ges., *2*, 136 (1869).

unveränderten Chlorid, bald aus *o*-Chlorbenzoesäure bestand. Weitere Krystallisationen von *o*-Chlorbenzoesäure konnten durch Abkühlen in Kältemischungen (Eis-Kochsalz oder -Chlorcalcium) erhalten werden. Wenn durch Abkühlen keine Krystallisation mehr erzielt werden konnte, wurde das übrig bleibende Öl im Vakuum der Wasserstrahlpumpe destilliert; es hinterließ dabei noch einen festen Rückstand. Der beträchtliche, im Vakuum bei 123 bis 130° übergehende Teil war nicht ganz reines *o*-Chlorbenzalchlorid, dessen Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck zu 227 bis 230° angegeben wird.

0·1548 *g* gaben 0·3196 *g* AgCl. Cl gef. 51·09, ber. für $C_7H_5Cl_3$ 54·45%.

Der als *o*-Chlorbenzoesäure angesprochene Stoff war in heißem Wasser leicht, in kaltem nicht allzuschwer löslich, ferner leicht löslich in verdünntem Ammoniak und daraus durch Säuren fällbar. Er erwies sich bei der Prüfung nach Lassaigne als schwefelfrei und konnte durch Umkrystallisieren aus Benzol auf den Schmelzpunkt 142 bis 143° gebracht werden. Vielleicht wurde bei der Schmelzpunktsbestimmung etwas zu rasch erhitzt. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt nach Bornwater und Holleman[1] bei 140·65°.

I. 0·0455 *g* einer unreinen Probe aus dem Destillationsrückstand (Schmelzpunkt 124 bis 128°) gaben 0·0415 *g* AgCl.

II. 0·1314 *g* gereinigte Substanz aus dem Destillat gaben 0·1184 *g* AgCl.

III. 0·1516 *g* derselben Probe gaben 0·2983 *g* CO_2, 0·0468 *g* H_2O.

Gef. C 53·65, H 3·45, Cl I. 22·56, II. 22·29%; ber. für $C_7H_5O_2Cl$ C 53·67, H 3·22, Cl 22·66%.

Silbersalz der Benzaldehyd-*o*-sulfosäure.

Zu seiner Darstellung wurde freie Säure verwendet, die durch Kochen des Chlorids mit Wasser und Abdampfen gewonnen war. Sie wurde in Wasser gelöst, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, abgedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit 50prozentiger Silbernitratlösung versetzt. Da das Silbersalz in Wasser sehr leicht löslich ist, fiel nur wenig aus. Durch Eindunstenlassen im

[1] Chem. Zentralbl., 1912, II, 915.

Vakuum oder Abdunsten und Aufnehmen mit wenig Wasser konnten reichlichere Krystallisationen gewonnen werden, die frei von Salpetersäure waren.

I. 0·0713 *g* gaben 0·0263 *g* Ag.
II. 0·2215 *g* gaben 0·0784 *g* Ag.
Ag gef. I. 36·9, II. 35·4%; ber. für $C_7H_5O_4SAg$ 36·8%.

Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz.

Beim Versetzen von 8 *g* Silbersalz mit 14 *g* Jodmethyl tritt eine ziemlich lebhafte Reaktion ein. Es wurde über Nacht stehen gelassen, mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit wenig einer Lösung von schwefeliger Säure geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und verdunstet. Der aus zwei Schichten bestehende Rückstand wurde im Vakuum destilliert, wobei die Hauptmenge bei ungefähr 162° überging. Im Kühler schieden sich einige Krystalle ab, welche aber das Destillat nur teilweise zum Krystallisieren brachten. Die auf Tonplatten abgepreßten Krystalle schmolzen bei 62 bis 65°. Die Analyse des öligen Destillats läßt es als möglich erscheinen, daß unreiner Benzaldehyd-*o*-sulfosäuremethylester vorlag.

0·2028 *g* gaben 0·3353 *g* CO_2, 0·0701 *g* H_2O.
Gef. C 45·08, H 3·87%; ber. für $C_8H_8O_4S$ C 47·97, H 4·03%.

Verhalten der Benzaldehyd-*o*-sulfosäure gegen Methylalkohol.

Es schien denkbar, daß bei dieser Reaktion infolge Bildung des Halbazetals und nachfolgender Wasserabspaltung der ψ-Ester entstehen könne. Aber beim Kochen der aus dem Chlorid dargestellten Säure mit Methylalkohol und selbst bei neunstündigem Erhitzen im Einschmelzrohr auf 100° gab die mit Wasser verdünnte Lösung an Äther fast nichts ab.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz.

Zunächst wurde das getrocknete Natriumsalz mit der fünffachen Gewichtsmenge frisch destillierten Dimethylsulfats

10 Stunden am Wasserbad erwärmt, dann das Dimethylsulfat größtenteils im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Wasser und Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Der Äther hinterließ ein Öl, welches bei der Vakuumdestillation zwei Hauptfraktionen gab, die bei 83° und bei ungefähr 180° überdestillierten. Die erste war Dimethylsulfat, die zweite vielleicht ein Ester, der aber noch sehr unrein war.

0·1865 *g* gaben 0·3142 *g* CO_2, 0·0705 *g* H_2O.
Gef. C 45·94, H 4·23%; ber. für $C_8H_8O_4S$ C 47·97, H 4·03%.

Einmal wurden auch Krystalle vom Schmelzpunkt 89 bis 95° erhalten. Diese waren identisch mit dem gleich zu erwähnenden Produkt der Einwirkung bei höherer Temperatur, da sie dieses zum Krystallisieren brachten.

Als das trockene Natriumsalz mit der fünffachen Menge Dimethylsulfat 2 Stunden oder mit der zweieinhalbfachen 5 bis 10 Stunden im Ölbad zum Sieden erhitzt und nach dem Abdestillieren des Dimethylsulfats mit Wasser und Äther aufgenommen wurde, ging in den Äther ein Öl, welches von selbst oder bei Einsat der erwähnten Krystalle vom Schmelzpunkt 89 bis 95° krystallisierte. Die Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 113°, schmolzen unter heißem Wasser und waren darin nicht allzuschwer löslich. Beim Erkalten dieser Lösung trat zuerst milchige Trübung, dann Krystallisation ein. In verdünnter Kalilauge waren die Krystalle in der Kälte nicht, wohl aber in der Hitze löslich und krystallisierten dann nicht wieder aus. Der Stoff enthielt Schwefel, gab aber bei der Methoxylbestimmung nach Kaufler kein Methoxyl. Die Verbrennung zeigte, daß das von List und Stein[1] beschriebene Sulton der 1-Oxymethylbenzol-2-sulfosäure vorlag.

I. 0·1680 *g* gaben 0·3027 *g* CO_2, 0·0533 *g* H_2O.
II. 0·1751 *g* gaben 0·3170 *g* CO_2, 0·0568 *g* H_2O.
Gef. C I. 49·14, II. 49·38; H I. 3·55, II. 3·63%. Ber. für $C_7H_6O_3S$ C 49·38, H 3·56%.

[1] Ber. der Deutschen Chem. Ges., *31*, 1666 (1898).

Da man dem Dimethylsulfat wohl kaum eine direkte reduzierende Wirkung zuschreiben kann, muß die Reduktion mit einer Oxydation der Benzaldehydsulfosäure verknüpft sein. Unter anderem könnte aus Dimethylsulfat Schwefelsäure entstehen, welche durch Oxydation der organischen Substanz in Schwefeldioxyd übergeht; das letztere würde dann einen Teil des Aldehyds reduzieren.

Zur Kenntnis der Folgereaktionen

Nr. 1

Über die Messung von Folgereaktionen mit einer, und zwar analysierbaren Zwischenstufe

Von

Anton Skrabal

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Karl Franzens-Universität zu Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Dezember 1915)

Eine reine Stufen- oder Folgereaktion wird als solche kinetisch vollkommen gekennzeichnet sein, wenn nachgewiesen ist, 1. daß die Reaktion tatsächlich über eine Zwischenstufe[1] verläuft, 2. daß sie nur über diese Zwischenstufe und nicht etwa nebenher auch direkt vor sich geht[2] und 3. wenn die kinetischen Konstanten zahlenmäßig festgelegt sind. Der erste Nachweis kann auch auf analytischem oder präparativem Wege erbracht werden, die restlose Lösung des ganzen Problems kann hingegen nur nach den kinetischen Methoden erfolgen. Zu diesem Zwecke bedarf es der Messung der mit der Zeit veränderlichen Konzentration eines Reaktionspartners.

[1] Es soll hier nur der einfachste Fall mit nur einer Zwischenstufe im Auge behalten werden.

[2] Nach dem Grundsatze, wonach jeder mögliche Vorgang auch tatsächlich stattfindet, wird es sich, genauer gesagt, um den Nachweis handeln, daß der Umsatz nach der direkten Reaktion verschwindend klein ist gegenüber dem nach den Stufenreaktionen.

Für den rein rechnerischen Teil der Frage bleibt es sich im Prinzip gleichgültig, welcher Reaktionsteilnehmer es ist, der der analytischen Messung unterzogen wird. Für die Methode und den Gang der experimentellen Untersuchung ist hingegen dieser Umstand von hervorragender Bedeutung.

Bei den u. a. von W. Ostwald, O. Knoblauch, Julius Meyer, F. Kaufler, E. Abel und R. Wegscheider[1] vorliegenden experimentellen und theoretischen Untersuchungen war es vorzugsweise ein nach den beiden Teilreaktionen verschwindender oder entstehender Stoff — wie etwa das Alkali bei der alkalischen Esterverseifung, die Säure bei der sauren Esterverseifung oder das Ammoniak bei der Verseifung der Nitrile — welcher gemessen, beziehungsweise als meßbar angenommen wurde. In allen diesen Fällen zeigt die aufgenommene Zeitkonzentrationskurve ein allmähliches Abfallen oder Ansteigen, also den gewöhnlichen, keineswegs einen besonders charakteristischen Verlauf. Anders aber, wenn der Zwischenstoff gemessen wird. Die Kurve besteht alsdann aus zwei Teilen, einem ansteigenden und einem abfallenden Ast, und geht durch ein scharf ausgeprägtes Maximum, dessen Lage — wie noch gezeigt werden soll — durch die kinetischen Konstanten bestimmt wird. Schon dieser Kurvenverlauf allein ist dafür beweisend, daß eine Folgereaktion vorliegt, indem bei direktem Verlauf die Kurve mit der Abszisse zusammenfällt. Aber auch die beiden Extreme im Falle des Stufenverlaufes, die gegeben sind, wenn eine der beiden Geschwindigkeitskonstanten sehr groß, beziehungsweise sehr klein gegenüber der anderen ist, kommen im Kurvenverlauf sehr deutlich zum Ausdruck. Kurzum, es ist die erwähnte Kurve die am schärfsten charakterisierte.

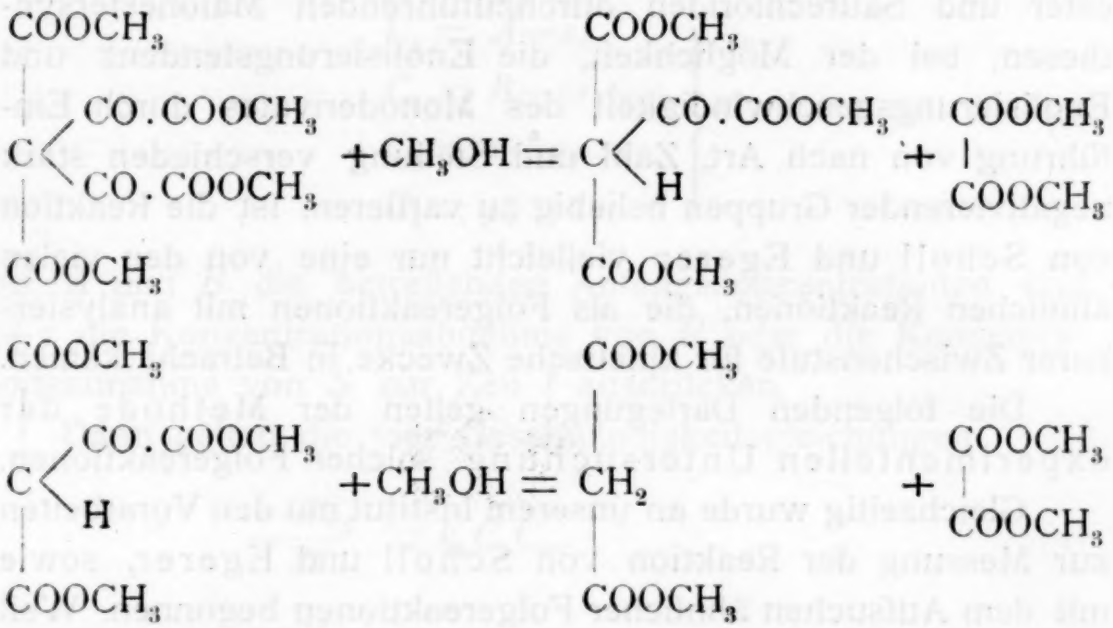
Eine solche Folgereaktion mit analysierbarer, also meßbarer Zwischenstufe haben vor einiger Zeit R. Scholl und W. Egerer[2] aufgefunden und mir dieselbe für die kinetische

---

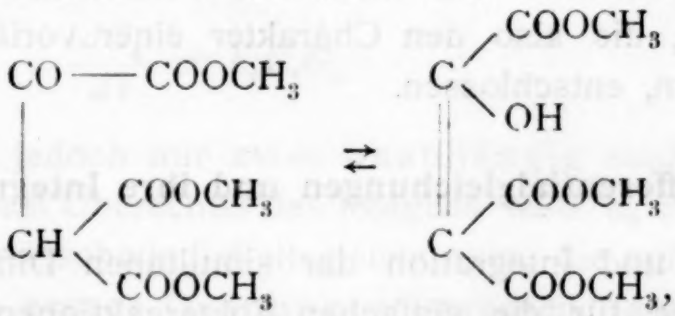
[1] Monatshefte für Chemie, *36* (1915), 471 und 633. Hier auch die ganze Literatur.

[2] Lieb. Ann. der Chemie, *397* (1913), 301.

Untersuchung freundlichst überlassen. Es ist dies die über Monoxalmalonsäureester zu Malonsäureester verlaufende Alkoholyse des Dioxalmalonsäureesters, entsprechend der Gleichung:



Nach Scholl und Egerer liegt das gebildete Zwischenprodukt in zwei isomeren Formen vor, welche zueinander im Verhältnis der Enol-Keton-Tautomerie stehen:



und zwar ist das Gleichgewicht in benzolischer Lösung ganz zugunsten des Enols gelegen. Wenn daher die Alkoholyse des Dioxalmalonsäureesters in benzolischer Lösung durchgeführt wird, so bildet sich als Zwischenprodukt der Reaktion nur das Enol, das seiner Konzentration nach nach der bromometrischen Methode von Kurt Hans Meyer[1] titrimetrisch, vielleicht auch vorteilhaft auf refraktometrischem Wege bestimmt werden kann.

---

[1] K. H. Meyer und P. Kappelmeier, Berichte der Deutschen Chem. Ges. *44* (1911), 2718.

Obige Reaktion ist also ein Beispiel für eine zweistufige Abbaureaktion eines Diderivates, welche über ein analysierbares Monoderivat als Zwischenstufe führt. Bei der bekannten Mannigfaltigkeit der im gegebenen Falle aus Natriummalonester und Säurechloriden durchzuführenden Malonestersynthesen, bei der Möglichkeit, die Enolisierungstendenz und Enolisierungsgeschwindigkeit des Monoderivates durch Einführung von nach Art, Zahl und Stellung verschieden stark negativierender Gruppen beliebig zu variieren, ist die Reaktion von Scholl und Egerer vielleicht nur eine von den vielen ähnlichen Reaktionen, die als Folgereaktionen mit analysierbarer Zwischenstufe für kinetische Zwecke in Betracht kämen.

Die folgenden Darlegungen gelten der Methode der experimentellen Untersuchung solcher Folgereaktionen.

Gleichzeitig wurde an unserem Institut mit den Vorarbeiten zur Messung der Reaktion von Scholl und Egerer, sowie mit dem Aufsuchen ähnlicher Folgereaktionen begonnen. Weil sich diese Arbeiten zufolge äußerer Umstände — zwei meiner bisherigen Mitarbeiter wurden zu den Waffen gerufen — wesentlich verzögert haben und sich vielleicht noch weiterhin verzögern werden, habe ich mich zur Veröffentlichung dieser Darlegungen, die also den Charakter einer vorläufigen Mitteilung tragen, entschlossen.

Die Differentialgleichungen und ihre Integration.

Ansatz und Integration der simultanen Differentialgleichungen sind für die einfachen Folgereaktionen wiederholt durchgeführt worden. Weil mit den betreffenden Gleichungen vielfach operiert werden wird, müssen dieselben kurz wiedergegeben werden, wobei ich mich nach Möglichkeit der am meisten üblichen Bezeichnungsweise bedienen werde.

Es handle sich um eine Folgereaktion zweiter Ordnung der Form

$$M+R \rightarrow Q+S \qquad (1)$$

$$Q+R \rightarrow T+S, \qquad (2)$$

wo M das Diderivat oder den Ausgangsstoff, Q das Monoderivat oder den Zwischenstoff, R das »Reagens« und T

und S die Abbauprodukte von M und Q bedeuten.[1] Der Geschwindigkeitskoeffizient der ersten Stufenreaktion sei k_1, der der zweiten k_2. Bezeichnet man die Konzentrationen von M, R, Q und T mit C_1, C_2, C_3 und C_4, so gelten die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} C_1 &= A-x, \\ C_2 &= B-(x+y), \\ C_3 &= x-y, \\ C_4 &= y, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

wo A und B die betreffenden Anfangskonzentrationen und $x+y$ die Konzentrationsabnahme von R oder die Konzentrationszunahme von S zur Zeit t ausdrücken.

Dann gelten die vier Geschwindigkeitsgleichungen

$$\frac{-dC_1}{dt} = k_1 C_1 C_2, \tag{4}$$

$$\frac{-dC_2}{dt} = k_1 C_1 C_2 + k_2 C_2 C_3, \tag{5}$$

$$\frac{dC_3}{dt} = k_1 C_1 C_2 - k_2 C_2 C_3, \tag{6}$$

$$\frac{dC_4}{dt} = k_2 C_2 C_3, \tag{7}$$

von welchen jedoch nur zwei unabhängig sind.

Bei großem Überschuß des Reagens wird $C_2 = B =$ konstant und die Geschwindigkeitsgleichungen, die nunmehr einer Folgereaktion erster Ordnung entsprechen, lauten alsdann

$$\frac{-dC_1}{dt} = k_1 B C_1, \tag{8}$$

$$\frac{dC_3}{dt} = k_1 B C_1 - k_2 B C_3, \tag{9}$$

$$\frac{dC_4}{dt} = k_2 B C_3, \tag{10}$$

wovon wieder zwei unabhängig sind.

---

[1] Dasselbe Schema gilt natürlich auch für Aufbaureaktionen, in welchem Falle M den Ausgangsstoff, Q das Monoderivat und T das Diderivat vorstellt.

Die Integration dieser Differentialgleichungen besteht in der Lösung einer zweifachen Aufgabe. Einmal sind die laufenden Konzentrationen C_1, C_2, C_3 und C_4 in Beziehung zueinander zu bringen, also eine Funktion der Form $y = \varphi(x)$ aufzustellen, und dann sind Beziehungen zwischen den Konzentrationen und der Zeit, also eine Funktion der Form $y = \psi(t)$ zu ermitteln. Die erste Aufgabe ist vollkommen lösbar. Die zweite Aufgabe ist bekanntlich bei den monomolekularen Folgereaktionen ($C_2 =$ konstant), nicht aber bei den bimolekularen Folgereaktionen allgemein durchführbar.

Zwecks Lösung der ersten Aufgabe dividieren wir Gleichung (6) durch Gleichung (4), oder Gleichung (9) durch Gleichung (8) und erhalten

$$\frac{\frac{dC_3}{dt}}{\frac{-dC_1}{dt}} = 1 - \frac{k_2}{k_1}\,\frac{C_3}{C_1}.$$

Setzt man für das Konstantenverhältnis $k_2/k_1 = \varkappa$ und kürzt man durch dt, was erlaubt, weil C_1 und C_3 nur von t abhängig sind, so erhält man

$$\frac{dC_3}{dC_1} = \varkappa\,\frac{C_3}{C_1} - 1.$$

Die Integration dieser linearen Differentialgleichung erster Ordnung ergibt die Beziehung

$$C_3 = \frac{1}{\varkappa - 1}\,C_1 + i\,C_1^{\varkappa},$$

worin i eine Integrationskonstante bedeutet. Ihr Wert ermittelt sich aus zwei simultanen Werten von C_3 und C_1. Setzen wir z. B. $C_1 = A$ und $C_3 = 0$, was für $t = 0$ gilt, so wird

$$i = \frac{-1}{1-\varkappa}\,A^{1-\varkappa}.$$

Im Verein mit den Beziehungen (3) ergeben sich sodann die Gleichungen

$$C_2 = B - 2A + \frac{1-2\varkappa}{1-\varkappa}\,C_1 + \frac{A^{1-\varkappa}}{1-\varkappa}\,C_1^{\varkappa}, \qquad (11)$$

$$C_3 = -\frac{1}{1-\varkappa} C_1 + \frac{A^{1-\varkappa}}{1-\varkappa} C_1^{\varkappa}, \tag{12}$$

$$C_4 = A + \frac{\varkappa}{1-\varkappa} C_1 - \frac{A^{1-\varkappa}}{1-\varkappa} C_1^{\varkappa}. \tag{13}$$

Diese sind voneinander nicht unabhängig, indem sie sich alle auf die Gleichung

$$y = A + \frac{\varkappa}{1-\varkappa}(A-x) - \frac{A^{1-\varkappa}}{1-\varkappa}(A-x)^{\varkappa} \tag{14}$$

zurückführen lassen.

Für $\varkappa = 1$ nehmen die Gleichungen (11) bis (14) die Form an:

$$C_2 = B - 2A + (2 + \ln A) C_1 - C_1 \ln C_1, \tag{15}$$

$$C_3 = C_1 \ln A - C_1 \ln C_1, \tag{16}$$

$$C_4 = A - (1 + \ln A) C_1 + C_1 \ln C_1, \tag{17}$$

$$y = A - (1 + \ln A)(A-x) + (A-x) \ln (A-x). \tag{18}$$

Die Gleichungen (11) bis (18) gelten für die Folgereaktionen zweiter und erster Ordnung. Im letzteren Falle sind in (11) und (15) alle Glieder auf der rechten Seite gegenüber B zu vernachlässigen, so daß $C_2 = B$ wird.

Hiermit ist die erste Aufgabe gelöst. Zwecks Aufsuchung der Beziehung $y = \psi(t)$ für die monomolekulare Folgereaktion integriert man Gleichung (8):

$$\ln C_1 = -k_1 B t + \ln i,$$

wobei sich i aus $C_1 = A$ für $t = 0$ ergibt zu

$$i = A.$$

Hieraus folgt

$$\ln C_1 = -k_1 B t + \ln A$$

oder umgeformt

$$C_1 = A e^{-k_1 B t}.$$

Setzt man diesen Wert von C_1 in Gleichung (9), so erhält man die lineare Differentialgleichung erster Ordnung:

$$\frac{dC_3}{dt} = k_1 B A e^{-k_1 B t} - k_2 B C_3$$

und ihr Integral

$$C_3 = e^{-k_2 Bt}\left[\frac{k_1 A}{k_2 - k_1} e^{(k_2-k_1)Bt} + J\right].$$

Der Wert der Integrationskonstante J berechnet sich aus $C_3 = 0$ für $t = 0$ zu

$$J = -\frac{k_1 A}{k_2 - k_1}.$$

Hieraus folgt für die laufenden Konzentrationen:

$$C_1 = A e^{-k_1 Bt}, \tag{19}$$

$$C_2 = B, \tag{20}$$

$$C_3 = \frac{k_1 A}{k_1 - k_2}\left[e^{-k_2 Bt} - e^{-k_1 Bt}\right], \tag{21}$$

$$C_4 = A\left[1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 Bt} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 Bt}\right], \tag{22}$$

$$x = A\left[1 - e^{-k_1 Bt}\right], \tag{23}$$

$$y = A\left[1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 Bt} - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 Bt}\right]. \tag{24}$$

Im allgemeinen Fall eines variablen C_2 hat man C_2 aus (11) in Gleichung (4) einzusetzen und erhält

$$\frac{-dC_1}{dt} = k_1\left(BC_1 - 2AC_1 + \frac{1-2\varkappa}{1-\varkappa} C_1^2 + \frac{A^{1-\varkappa}}{1-\varkappa} C_1^{1+\varkappa}\right), \tag{25}$$

welche Gleichung nur bedingungsweise integrierbar ist.

Für ein sehr großes B geht (25) über in

$$\frac{-dC_1}{dt} = k_1 BC_1, \tag{26}$$

also in eine Gleichung, welche identisch ist mit (8) und deren Integral in (19) vorliegt.

Für ein kleines B ist Gleichung (25) nur für spezielle Werte von $\varkappa$ integrierbar, so für die reziproken Werte $\varkappa = 2$ und $\varkappa = 0{\cdot}5$, die — wie noch gezeigt werden wird — in jeder Hinsicht ausgezeichnete Werte vorstellen. Der Wert $\varkappa = 2$ ist allem Anschein nach selten. Dagegen ist der Fall $\varkappa = 0{\cdot}5$

von theoretischem und praktischem Interesse.[1] In letzterem Falle resultieren Zeitgesetze von besonders einfacher Form, wenn C_1 oder C_2 als meßbare Konzentrationen angenommen werden. Für $x = 0{\cdot}5$ wird aus (11):

$$C_2 = B - 2A + 2\sqrt{AC_1}, \tag{27}$$

woraus sich ergibt

$$C_1 = \frac{1}{4A}[C_2 - (B - 2A)]^2 \tag{28}$$

oder durch Differentiation

$$dC_1 = \frac{1}{2A}[C_2 - (B - 2A)]dC_2. \tag{29}$$

Durch Einsetzung dieser Werte in (4) folgt

$$\frac{-dC_1}{dt} = k_1 C_1[2\sqrt{AC_1} + (B - 2A)], \tag{30}$$

also die Gleichung anderthalbter Ordnung, und

$$\frac{-dC_2}{dt} = \frac{k_1}{2} C_2[C_2 - (B - 2A)], \tag{31}$$

also die Gleichung zweiter Ordnung.

Für überschüssiges B geht (30) über in

$$\frac{-dC_1}{dt} = k_1 B C_1,$$

also in die Gleichung (26). Das muß ja so sein, denn (26) gilt für alle Werte von x, also auch für $x = 0{\cdot}5$.

Um zu ersehen, welche Form Gleichung (31) für überschüssiges B annimmt, setzt man

$$C_2 = B - (x + y),$$
$$dC_2 = -d(x + y)$$

---

[1] Vgl. E. Abel, Theorie der Triglyceridverseifung, in Ulzer-Klimont, Allg. und physiolog. Chemie der Fette (Berlin 1906), p. 220; ferner Zeitschr. für Elektrochemie, *12* (1906), 681, und Zeitschr. für physik. Chemie, *56* (1906), 558.

in diese Gleichung und erhält

$$\frac{d(x+y)}{dt} = \frac{k_1}{2}[B-(x+y)][2A-(x+y)] \qquad (32)$$

oder bei Vernachlässigung von $x+y$ gegenüber B

$$\frac{d(x+y)}{dt} = \frac{k_1 B}{2}[2A-(x+y)], \qquad (33)$$

also die Gleichung erster Ordnung. Über die Beziehungen zwischen k_1 und den aus $x+y$ einstufig gerechneten Koeffizienten ist bei Wegscheider[1] nachzusehen.

Im Besitze der Funktionen $y = \varphi(x)$ und $y = \psi(t)$ hat man mehrere Wege, um die kinetischen Konstanten k_1, k_2 und $\varkappa$ zu ermitteln. So kann man aus $y = \varphi(x)$ das $\varkappa$ (vgl. die Gleichungen 11 bis 14) und durch Einsetzen von $\varkappa$ in $y = \psi(t)$ den einen der beiden Koeffizienten berechnen, womit auch der andere bekannt ist. Um noch festzustellen, ob die Reaktion nur über die Zwischenstufe und nicht auch zum Teil direkt verläuft, sind $\varkappa$, k_1 und k_2 auf ihre Konstanz zu untersuchen.

Die Auswertung von $\varkappa$ aus $y = \varphi(x)$ macht es möglich, die Konstante k_1 auf glattem Wege auch dann zu bestimmen, wenn Gleichung (25) nicht integrierbar ist. Zu diesem Zwecke ist es nur erforderlich, das k_2 aus der Kinetik der isolierten Reaktion (2) des Zwischenstoffes zu ermitteln, was in vielen Fällen möglich sein wird, worauf sich k_1 aus k_2 und $\varkappa$ ergibt.

Schließlich ist es noch bemerkenswert, daß sich das $\varkappa$, eine kinetische Größe, aus $y = \varphi(x)$ ohne Zuhilfenahme der Uhr, und zwar lediglich aus simultanen Konzentrationen[2] auswerten läßt. Es hängt dies natürlich damit zusammen, daß die Geschwindigkeitskoeffizienten in bezug auf die Zeit alle gleicher Dimension sind, aus ihrem Quotienten die Zeit also herausfällt. Nichtsdestoweniger wurde von der Gleichung $y = \varphi(x)$ meines Wissens bisher kein solcher Gebrauch gemacht.

---

[1] L. c., p. 488.

[2] So sollen der Kürze halber die für gleiche Zeiten geltenden Konzentrationen bezeichnet werden.

Die Ermittlung des Konstantenverhältnisses aus simultanen Konzentrationen.

Die der Funktion $y = \varphi(x)$ entsprechenden Gleichungen lassen sich dadurch etwas vereinfachen, daß man alle Konzentrationen auf A als Einheit bezieht, daß man also setzt:

$$\left.\begin{aligned} C_1 = Ac_1;\ C_2 = Ac_2;\ C_3 = Ac_3;\ C_4 = Ac_4;\\ B = Ab;\quad x = Ax_0;\quad y = Ay_0. \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

Bei Einführung dieser Werte in (11) bis (14) hebt sich das A heraus und man erhält

$$c_2 = b-2+\frac{1-2\varkappa}{1-\varkappa}c_1+\frac{1}{1-\varkappa}c_1^{\varkappa}, \tag{35}$$

$$c_3 = -\frac{1}{1-\varkappa}c_1+\frac{1}{1-\varkappa}c_1^{\varkappa}, \tag{36}$$

$$c_4 = 1+\frac{\varkappa}{1-\varkappa}.c_1-\frac{1}{1-\varkappa}c_1^{\varkappa}, \tag{37}$$

$$y_0 = 1+\frac{\varkappa}{1-\varkappa}(1-x_0)-\frac{1}{1-\varkappa}(1-x_0)^{\varkappa}, \tag{38}$$

oder für $\varkappa = 1$:

$$c_2 = b-2+2c_1-c_1 \ln c_1, \tag{39}$$

$$c_3 = -c_1 \ln c_1, \tag{40}$$

$$c_4 = 1-c_1+c_1 \ln c_1, \tag{41}$$

$$y_0 = x_0+(1-x_0) \ln (1-x_0). \tag{42}$$

Soll $\varkappa$ aus den Gleichungen (35) bis (38) ausgewertet werden, so ist die Kenntnis zweier simultaner Konzentrationen — z. B. c_1 und c_2, oder c_1 und c_3, oder c_2 und c_3 usw. — notwendig und zureichend. Nach dieser Methode, welche die Analysierbarkeit mindestens zweier Reaktionspartner zur Voraussetzung hat, kann das $\varkappa$ in jedem Zeitpunkt ermittelt und in einem einzigen Zeitversuch auf seine Konstanz geprüft werden. Sind drei Reaktionsteilnehmer analysierbar, so lassen sich aus drei simultanen Konzentrationen zwei voneinander unabhängige Werte von $\varkappa$

berechnen. Die Prüfung von $\varkappa$ auf Konstanz ist in diesem Falle selbst für jeden einzelnen Zeitpunkt eines kinetischen Versuches durchführbar.

In der Regel wird man sich aber in der Praxis zufrieden geben müssen, wenn nur einer der Reaktionsteilnehmer analysierbar ist. Auch in diesem ungünstigsten Falle ist die Aufgabe noch lösbar, doch ist der Zeitpunkt dann nicht mehr frei wählbar. Die Messung der Konzentration des analysierbaren Reaktionspartners muß notwendig in jenem Zeitpunkte vorgenommen werden, wo die andere noch erforderliche Konzentration Null geworden ist. Die Prüfung von $\varkappa$ auf Konstanz kann dann nur mehr in mehreren kinetischen Versuchen mit wechselnden Anfangskonzentrationen durchgeführt werden. Des weiteren ist es — wie alsbald gezeigt werden wird — in diesem Falle nicht belanglos, welche der Konzentrationen meßbar ist.

Der Zeitpunkt, zu welchem einzelne der Konzentrationen im Reaktionsverlaufe und zufolge desselben Null werden, ist $t = \infty$. Die diesem Zeitpunkte zugehörigen Konzentrationen sollen als »Grenzkonzentrationen« bezeichnet werden. Sie werden praktisch erreicht sein, wenn sie sich mit der Zeit nicht mehr merklich ändern.

Welche der Grenzkonzentrationen den Nullwert annimmt, hängt von b ab. Ist $b \geqq 2$, so sind die Grenzkonzentrationen von vornherein feststehend und die Einsetzung derselben in die Beziehungen (35) bis (38) führt demgemäß zu identischen, also unbrauchbaren Gleichungen. Bleibt demnach nur mehr $b < 2$ als geeignete Bedingung, d. h. die Anwendung des Reagens im Unterschuß. In letzterem Fall ist es die Grenzkonzentration von c_2, welche den Nullwert annimmt. Die Gleichungen (35) bis (37) lauten alsdann nach zweckmäßiger Umformung:

$$0 = (b-2)(1-\varkappa)+(1-2\varkappa)\,c_1+c_1^{\varkappa}, \tag{43}$$

$$c_3 = 2-b-2c_1, \tag{44}$$

$$c_4 = b-1+c_1, \tag{45}$$

wobei c_1, c_3 und c_4 nunmehr »Grenzkonzentrationen« bedeuten.

Zunächst sagen diese Gleichungen, daß zur Ermittlung von $\varkappa$ die Kenntnis einer der endlichen Grenzkonzentrationen genügt. Sind dagegen zwei oder drei der letzteren bekannt, so ist die Ermittlung von zwei oder drei voneinander unabhängigen Werten von $\varkappa$ oder die Prüfung von $\varkappa$ auf Konstanz in einem einzigen Versuche ermöglicht.

Ferner zeigen die Gleichungen, daß nicht alle laufenden Konzentrationen für den Zweck der Ermittlung von $\varkappa$ aus Grenzkonzentrationsversuchen brauchbar sind. Geeignet ist die Konzentration der Stoffe, welche nur nach einer der Stufenreaktionen (siehe p. 140) verschwinden oder entstehen (M und T) oder nach einer der Stufenreaktionen gebildet und nach der anderen verbraucht werden (Q). Unbrauchbar ist die Konzentration der Stoffe, die nach beiden Stufenreaktionen verschwinden oder entstehen (R und S).

Die Gleichung (43) ist nach $\varkappa$ nicht direkt lösbar. Auch nach c_1 ist sie nur für einzelne Werte von $\varkappa$ entwickelbar. Es sind dies einerseits die Grenzwerte von $\varkappa$ (0 und ∞), andrerseits die »ausgezeichneten« Werte $0{\cdot}5$ und 2. In diesen vier Fällen nimmt die Gleichung (43) folgende einfache Formen an:

$$\begin{aligned} c_1 + b - 1 &= 0 \qquad (\varkappa = 0), \\ 4c_1 - b^2 + 4b - 4 &= 0 \qquad (\varkappa = 0{\cdot}5), \\ c_1^2 - 3c_1 - b + 2 &= 0 \qquad (\varkappa = 2), \\ 2c_1 + b - 2 &= 0 \qquad (\varkappa = \infty). \end{aligned}$$

In nachstehender Übersicht finden sich die für die einzelnen Werte von $\varkappa$[1] und für $b = 1$ ausgewerteten Grenzkonzentrationen. Es geht aus den Beziehungen (3) und (34) hervor, daß für $c_2 = 0$ und $b = 1$ $c_1 = c_4$ werden muß.

Soll $\varkappa$ aus der Grenzkonzentration, z. B. von c_3 ermittelt werden, so wird man in der Praxis derart vorgehen, daß man für eine Anzahl von b-Werten (z. B. $1{\cdot}5$, $1{\cdot}25$, 1, $0{\cdot}75$, $0{\cdot}5$) die Kurven ($\varkappa$ als Abszisse, c_3 als Ordinate) auf Millimeterpapier einzeichnet und das dem experimentell gefundenen c_3 zugehörige $\varkappa$ der entsprechenden Kurve entnimmt.

[1] Für $\varkappa = 1$ benützt man die Gleichungen (39) bis (41).

$$b = 1.$$

$\varkappa$	c_3	$c_1 = c_4$
0	1	0
0·01	0·947	0·027
0·1	0·766	0·117
0·5	0·500	0·250
1	0·364	0·318
2	0·236	0·382
10	0·0526	0·474
100	0·0050	0·498
∞	0	0·500

So haben Scholl und Egerer für $b = 1$ gefunden $c_3 = 0{\cdot}72$. Aus der nach vorstehender Tabelle konstruierten Kurve ergibt sich dann $\varkappa = 0{\cdot}133$. Gleichzeitig haben die Genannten den Abbau des Diderivates mit unterschüssigem Reagens zum Zweck der synthetischen Darstellung des Monoderivates benützt. Auch für letztere ist — wie gleich gezeigt werden wird — die Kenntnis des Konstantenverhältnisses $\varkappa$ von besonderer Bedeutung.

Bezüglich der Wahl des b, die innerhalb der Grenzen 0 und 2 fallen muß, besteht einigermaßen eine gewisse Willkür. Sowohl im Interesse einer guten Ausbeute an Monoderivat im Falle der Darstellung desselben aus dem Diderivat als auch im Interesse der Genauigkeit des aus der Grenzkonzentration c_3 ausgewerteten $\varkappa$ ist es gelegen, daß die Grenzkonzentration möglichst groß gefunden werde. Mit anderen Worten: Es ist die implizite Funktion

$$u = b - 2 + \frac{1-2\varkappa}{1-\varkappa}\left(1 - \frac{b}{2} - \frac{c_3}{2}\right) + \\ + \frac{1}{1-\varkappa}\left(1 - \frac{b}{2} - \frac{c_3}{2}\right)^{\varkappa} = 0, \quad (46)$$

worin

$$1 - \frac{b}{2} - \frac{c_3}{2} = c_1, \quad (47)$$

gegeben, und das b ist derart zu bemessen, daß c_3 ein Maximum wird. In diesem Falle muß sein

$$\frac{dc_3}{db} = \frac{-\frac{\partial u}{\partial b}}{\frac{\partial u}{\partial c_3}} = 0$$

oder

$$\frac{\partial u}{\partial b} = 0$$

und nach Ausführung dieser Operation

$$1 - \frac{1-2\varkappa}{2(1-\varkappa)} - \frac{\varkappa}{2(1-\varkappa)}\left(1 - \frac{b}{2} - \frac{c_3}{2}\right)^{\varkappa-1} = 0$$

oder umgeformt

$$\varkappa\left(1 - \frac{b}{2} - \frac{c_3}{2}\right)^{\varkappa-1} = 1. \qquad (48)$$

Führen wir in diese Gleichung den Wert von c_1 aus (47) ein, so wird

$$c_1 = \varkappa^{\frac{1}{1-\varkappa}}. \qquad (49)$$

Substituieren wir in Gleichung (46), wobei wir das dem Maximum von c_3 zugehörige b mit β bezeichnen wollen, so ergibt sich

$$\beta = 2 - \frac{(1-2\varkappa)\varkappa^{\frac{1}{1-\varkappa}} + \varkappa^{\frac{\varkappa}{1-\varkappa}}}{1-\varkappa} \qquad (50)$$

als der gesuchte b-Wert.

Für die Grenzwerte von $\varkappa$ nimmt die Gleichung (50) unbestimmte Formen an, deren Werte sich leicht ermitteln lassen. Der Wert der gleichfalls unbestimmten Form von β für $\varkappa = 1$ ergibt sich am raschesten, wenn man obige Operationen an den Gleichungen (39) und (40) durchführt, wobei man erhält

$$\beta = 2 - \frac{3}{e} \qquad (\varkappa = 1). \qquad (51)$$

Das dem $b = \beta$ entsprechende c_3 erfährt man durch Einsetzung von $\beta = b$ aus (50) und c_1 aus (49) in (44):

$$c_3 = \frac{1}{1-\varkappa}\left(\varkappa^{\frac{\varkappa}{1-\varkappa}} - \varkappa^{\frac{1}{1-\varkappa}}\right). \qquad (52)$$

Endlich wird für $\varkappa = 1$

$$c_3 = c_1 = \frac{1}{e} \qquad (\varkappa = 1). \tag{53}$$

Die den verschiedenen Werten von $\varkappa$ zugehörigen Werte von β und der Grenzkonzentrationen sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen.

$\varkappa$	$b = \beta$	c_3	c_1	c_4
0	1	1	0	0
0·01	1·026	0·955	0·010	0·036
0·1	1·071	0·774	0·077	0·149
0·1166	1·072	0·753	0·088	0·160
0·5	1	0·5	0·25	0·25
1	0·896	0·368	0·368	0·264
2	0·75	0·25	0·5	0·25
10	0·374	0·0774	0·774	0·148
100	0·087	0·0095	0·952	0·039
∞	0	0	1	0

Zunächst ist ersichtlich, daß den ausgezeichneten Werten von $\varkappa$ (0, 0·5, 2, ∞) rationale Werte — und zwar sind es einfache Brüche, wie $\frac{1}{1}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{4}$ — von β und der Grenzkonzentrationen entsprechen. Am einfachsten liegen die Verhältnisse für $\varkappa = 0{\cdot}5$. Die Tabelle besagt, daß bei diesem Konstantenverhältnis gerade die Hälfte des Ausgangsstoffes in das Zwischenprodukt übergeführt werden kann, wenn auf 1 Mol des Ausgangsstoffes 1 Mol des Reagens genommen wird.

Ferner lehrt ein Vergleich der Tabelle mit der vorhergehenden, daß in dem für die Praxis vornehmlich in Betracht kommenden Gebiet des Konstantenverhältnisses ($\varkappa = 0$ bis 2) die mit dem Molenverhältnis $B:A = 1$ erzielbare Ausbeute an Zwischenprodukt nur um weniges kleiner ist als die größtmöglichste. Man wird also sowohl bei der synthetischen Darstellung des Zwischenstoffes nach der Abbaureaktion als auch bei der Berechnung von $\varkappa$ aus der Ausbeute an Zwischenprodukt mit dem Molenverhältnis $B:A = 1$ im allgemeinen sehr gut fahren.

Für ein beliebiges $b < 2$ muß die Grenzkonzentration von c_3 natürlich immer kleiner sein als für $b = \beta$. Ist $b > \beta$, so liegt die Ursache der zu geringen Ausbeute an dem weitergehenden Abbau des zwischendurch gebildeten Produktes, ist $b < \beta$, so bleibt die Bildung des Zwischenstoffes zufolge Reagensmangels frühzeitig stehen.

Zwischen $\varkappa = 0$ und $\varkappa = 0{\cdot}5$ geht β durch ein Maximum, das sich nur wenig über 1 erhebt. Man erfährt dasselbe, indem man Gleichung (50) nach $\varkappa$ differenziert und die Ableitung von β gleich Null setzt. Man erhält derart

$$[(1-2\varkappa)(1-\varkappa+\varkappa\ln\varkappa)-(1-\varkappa)\varkappa]\varkappa^{\frac{1}{1-\varkappa}}+$$
$$+[\varkappa\ln\varkappa+2(1-\varkappa)\varkappa]\varkappa^{\frac{\varkappa}{1-\varkappa}}=0$$

oder umgeformt

$$3(1-\varkappa)+(2\varkappa+1)\ln\varkappa=0. \qquad (54)$$

Die Auswertung von $\varkappa$ aus dieser Gleichung ergibt

$$\varkappa = 0{\cdot}1166 \qquad (55)$$

und die Einsetzung dieses Wertes in Gleichung (50):

$$\beta = 1{\cdot}072. \qquad (56)$$

Auf die Bedeutung dieses größten Wertes von β für die Praxis der kinetischen Messung wird noch zurückgekommen werden.

Die Ermittlung des Konstantenverhältnisses aus der Maximalkonzentration des Zwischenstoffes.

Wie in der Einleitung hervorgehoben wurde, geht die Zeitkonzentrationskurve, wenn der Zwischenstoff gemessen wird, durch ein Maximum. Dieser Maximalwert wird — wie gleich gezeigt werden soll — lediglich durch das Konstantenverhältnis bestimmt, so daß man umgekehrt aus der maximalen Zwischenstoffkonzentration das $\varkappa$ ermitteln kann. Auch diese Bestimmung von $\varkappa$ ist — wenigstens prinzipiell — ohne Zuhilfenahme der Uhr durchführbar.

Bei überschüssigem Reagens erfährt man die Zeit, zu welcher die Zwischenstoffkonzentration C_3 durch das Maximum geht, indem man Gleichung (21) nach t differenziert und den Differentialquotienten von C_3 nach der Zeit Null setzt. Man bekommt derart

$$\frac{k_1 A}{k_1 - k_2}\left[-k_2 B e^{-k_2 Bt} + k_1 B e^{-k_1 Bt}\right] = 0$$

oder durch Umformung

$$z = e^{(k_2 - k_1) Bt} \tag{57}$$

und hieraus

$$t = \frac{\ln z}{(k_2 - k_1) B}. \tag{58}$$

Die Zeit vom Anfang der Reaktion bis zum Durchgang der Zwischenstoffkonzentration durch den Maximalwert ist also um so kürzer, je größer die Konzentration B ist, je größer die Konstanten der beiden Teilvorgänge sind, d. h. je rascher im allgemeinen die Folgereaktion verläuft und je rascher der eine Teilvorgang gegenüber dem anderen ist.[1]

Das Maximum von C_3 bekommt man durch Einsetzung von t aus (58) in Gleichung (21):

$$C_3 = \frac{A k_1}{k_1 - k_2}\left[e^{\frac{k_2 \ln z}{k_1 - k_2}} - e^{\frac{k_1 \ln z}{k_1 - k_2}}\right].$$

Hieraus ergibt sich durch Einführung von z

$$C_3 = \frac{A}{1 - z}\left[e^{\frac{z \ln z}{1-z}} - e^{\frac{\ln z}{1-z}}\right]$$

und durch Umformung

$$C_3 = \frac{A}{1 - z}\left(z^{\frac{z}{1-z}} - z^{\frac{1}{1-z}}\right). \tag{59}$$

---

[1] Vgl. hierzu A. Rakowski, Zeitschr. f. physik. Ch., *57* (1907), 321, insbesondere 330.

Das Maximum von C_3 ist demnach von der angewandten Reagensmenge sowie von den absoluten Werten der Geschwindigkeitskonstanten unabhängig. Es ist hingegen abhängig von dem Konstantenverhältnis $\varkappa$.

Die dem Maximum von C_3 entsprechende Zeit ist bei kleinem B wegen der Nichtintegrierbarkeit der Gleichung (25) in ihrer allgemeinen Form nicht berechenbar. Hingegen läßt sich mit Leichtigkeit zeigen, daß das C_3-Maximum für die bimolekulare Folgereaktion dasselbe ist wie für die monomolekulare.

Nach der allgemein gültigen Gleichung (12) ist C_3 bei konstantem $\varkappa$ lediglich eine Funktion von C_1, so daß im Falle von C_3-Maximum $dC_3/dC_1 = 0$ oder

$$-\frac{1}{1-\varkappa} + \frac{\varkappa}{1-\varkappa} A^{1-\varkappa} C_1^{\varkappa-1} = 0$$

sein muß. Hieraus berechnet sich als Bedingung für C_3-Maximum:

$$C_1 = A\varkappa^{\frac{1}{1-\varkappa}}. \tag{60}$$

Die nämliche Bedingungsgleichung erhält man, wenn man dC_3/dt aus Gleichung (9) oder aus Gleichung (6) Null setzt. Hierbei fällt B, beziehungsweise C_2 heraus und man bekommt

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_3}{C_1} \tag{61}$$

oder

$$\frac{C_1}{C_3} = \varkappa. \tag{62}$$

Im Falle der Analysierbarkeit des Zwischenstoffes und des Ausgangsstoffes kann man von dieser überaus einfachen Beziehung Gebrauch machen und das $\varkappa$ aus dem C_3-Maximum und dem zugehörigen C_1 direkt berechnen.

Setzt man in (61) für C_3 den Wert aus Gleichung (12), so erhält man

$$\frac{1}{\varkappa} = -\frac{1}{1-\varkappa} + \frac{A^{1-\varkappa}}{1-\varkappa} C_1^{\varkappa-1}$$

oder umgeformt

$$C_1 = A\,\varkappa^{\frac{1}{1-\varkappa}}, \tag{60}$$

also abermals die Beziehung (60).

Führt man diesen Wert von C_1 in Gleichung (12) ein, so ergibt sich übereinstimmend mit (59) als Maximalwert von C_3

$$C_3 = \frac{A}{1-\varkappa}\left(\varkappa^{\frac{\varkappa}{1-\varkappa}} - \varkappa^{\frac{1}{1-\varkappa}}\right). \tag{59}$$

Ob dieses C_3-Maximum im Falle eines kleinen B auch tatsächlich erreicht wird, hängt von der Menge des gegenüber dem Ausgangsstoff (Anfangskonzentration $= A$) gewählten Reagens (Anfangskonzentration $= B$) ab; d. h. es muß C_3-Maximum erreicht sein, bevor die Reaktion zufolge Reagensmangels zum Stillstand gekommen ist. Dieser Fall wird eintreten, wenn (vgl. Gleichung 11)

$$B - 2A + \frac{1-2\varkappa}{1-\varkappa} C_1 + \frac{A^{1-\varkappa}}{1-\varkappa} C_1^{\varkappa} = 0 \tag{63}$$

geworden ist. Soll in diesem Augenblick C_3 den Maximalwert erreicht haben, so muß die Bedingung (60) erfüllt sein. Wird letztere in (63) eingeführt, so resultiert die Gleichung

$$B = \left[2 - \frac{(1-2\varkappa)\varkappa^{\frac{1}{1-\varkappa}} + \varkappa^{\frac{\varkappa}{1-\varkappa}}}{1-\varkappa}\right] A. \tag{64}$$

Im Falle eines kleinen B wird daher C_3-Maximum nur dann erreicht, wenn

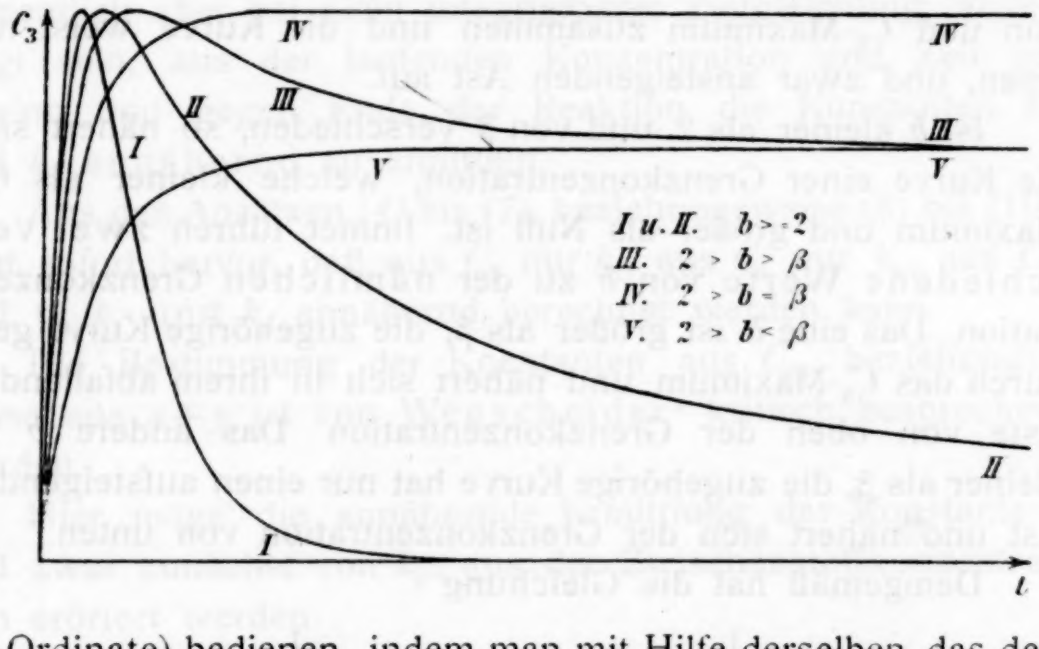
$$B \leqq \left[2 - \frac{(1-2\varkappa)\varkappa^{\frac{1}{1-\varkappa}} + \varkappa^{\frac{\varkappa}{1-\varkappa}}}{1-\varkappa}\right] A. \tag{65}$$

Unter Berücksichtigung der Beziehungen (34) sind die Gleichungen (59), (60) und (64) identisch mit den im vorhergehenden Kapitel abgeleiteten Gleichungen (52), (49) und (50). Das heißt: Die Maximalkonzentration des Zwischenstoffes ist für eine gegebene Menge des Ausgangsstoffes lediglich eine Funktion des Konstantenver-

hältnisses $\varkappa$ und ebenso groß wie die größte mit unterschüssigem Reagens erzielbare Grenzkonzentration des Zwischenstoffes.

Für den vorhin abgeleiteten Maximalwert von β (Gleichung 56) ergibt sich nunmehr folgende Bedeutung: Wenn $b \lessgtr 1 \cdot 072$, beziehungsweise $B \gtrless 1 \cdot 072\, A$, so muß der Maximalwert der Zwischenstoffkonzentration erreicht werden, wie auch das Konstantenverhältnis $\varkappa$ beschaffen sein mag.

Zwecks Auswertung des $\varkappa$ aus C_3-Maximum, beziehungsweise c_3-Maximum kann man sich der Tabelle auf p. 152, beziehungsweise der nach ihr konstruierten Kurve ($\varkappa$-Abszisse,



c_3-Ordinate) bedienen, indem man mit Hilfe derselben das dem gefundenen c_3-Maximum entsprechende $\varkappa$ aufsucht. Wenn die Folgereaktion nur als solche und nicht auch direkt verläuft, so müssen alle Versuche mit $b \lessgtr \beta$ dasselbe c_3-Maximum ergeben.

Es sei hier nochmals bemerkt, daß es zur Auswertung von $\varkappa$ aus C_3-Maximum der Zeitaufnahme nicht bedarf. In der Praxis wird man allerdings das C_3-Maximum durch graphische Interpolation aus der Zeit-Konzentrationskurve erhalten und im Hinblick hierauf die Notierung der Zeit vornehmen. Je flacher das Maximum ist, um so genauer wird es sich ermitteln lassen, um so kleiner muß aber auch B gegenüber A gewählt werden. Solange man $\varkappa$ noch nicht kennt,

wird $B = 1 \cdot 072\, A$ die geeignetste Versuchsbedingung sein. Ist hingegen $\varkappa$ schon annähernd bekannt, so wird man zweckmäßig das B innerhalb der Grenzen wählen:

$$1 \cdot 072\, A > B > \beta\, A,$$

wo β sich aus dem ungefähren Wert von $\varkappa$ nach (50) berechnet.

Je nach dem Werte des Verhältnisses $b = B : A$ kann man vier verschiedene Typen der Zeit-Konzentrationskurve (siehe das Kurvenbild) unterscheiden.

Ist $b \geqq 2$, so geht die Kurve durch C_3-Maximum und nähert sich im abfallenden Aste der Grenzkonzentration Null.

Ist b kleiner als 2 und gleich β, so fallen Grenzkonzentration und C_3-Maximum zusammen und die Kurve weist nur einen, und zwar ansteigenden Ast auf.

Ist b kleiner als 2 und von β verschieden, so nähert sich die Kurve einer Grenzkonzentration, welche kleiner als C_3-Maximum und größer als Null ist. Immer führen zwei verschiedene Werte von b zu der nämlichen Grenzkonzentration. Das eine b ist größer als β, die zugehörige Kurve geht durch das C_3-Maximum und nähert sich in ihrem abfallenden Aste von oben der Grenzkonzentration Das andere b ist kleiner als β, die zugehörige Kurve hat nur einen aufsteigenden Ast und nähert sich der Grenzkonzentration von unten.

Demgemäß hat die Gleichung

$$-(2-b)(1-\varkappa) + \frac{1}{2}(1-2\varkappa)(2-b-c_3) + \frac{1}{2^{\varkappa}}(2-b-c_3)^{\varkappa} = 0,$$

worin c_3 die Grenzkonzentration ist, für jedes c_3 in bezug auf b zwei Lösungen von experimenteller Bedeutung. Letztere entsprechen in den singulären Fällen $\varkappa = 0 \cdot 5$ und $\varkappa = 2$ den beiden Wurzeln einer quadratischen Gleichung.

Wenn z. B. $\varkappa = 0 \cdot 5$, so lauten die beiden Wurzeln

$$b = 1 \pm \sqrt{1 - 2\, c_3}.$$

Soll b reell sein, so muß $2\, c_3 \leqq 1$. Das ist nun tatsächlich immer der Fall, denn alle Grenzkonzentrationen für $\varkappa = 0 \cdot 5$ liegen zwischen 0 und $0 \cdot 5$. Beispielsweise sind für $c_3 = 0 \cdot 375$ die beiden Wurzeln $1 \cdot 5$ und $0 \cdot 5$.

Für ein bestimmtes Konstantenverhältnis fallen die Maxima von c_3 alle in eine bestimmte zur Abszissenachse Parallele. Für $\varkappa = \infty$ fällt letztere mit der Abszisse zusammen, für $\varkappa = 0$ ist der Abstand der Parallele von der Abszisse am größten, und zwar gleich Eins.

Bleibt $\varkappa$ dasselbe und ändert sich nur der absolute Wert der beiden Geschwindigkeitskonstanten, so bleibt das gesamte Kurvenbild unverändert, nur der Maßstab der Abszisse ist ein anderer.

Die annähernde Ermittlung der beiden Konstanten.

In der Praxis wird es zur ersten Orientierung immer, namentlich aber bei nicht integrierbarer Zeitgleichung, angezeigt sein, aus der laufenden Konzentration und Zeit zu Beginn und gegen Ende der Reaktion die Konstanten k_1 und k_2 annähernd zu ermitteln.

Aus den Ansätzen (4) bis (7), beziehungsweise (8) bis (10) geht sofort hervor, daß aus C_1 nur k_1, aus C_4 nur k_2, aus C_2 und C_3 k_1 und k_2 annähernd berechnet werden kann.

Die Bestimmung der Konstanten aus C_2, beziehungsweise aus $x+y$ ist von Wegscheider[1] kritisch besprochen worden.

Hier möge die annähernde Ermittlung der Konstanten, und zwar zunächst von k_2, aus der Zwischenstoffkonzentration erörtert werden.

Wenn $B \geqq 2A$, so ist gegen Ende der Reaktion x nahezu gleich A und daher annähernd:

$$C_1 = 0,$$
$$C_2 = B - A - y = B - 2A + C_3,$$
$$C_3 = A - y,$$
$$C_4 = y.$$

Hieraus und aus Gleichung (6), beziehungsweise (9) folgt

$$\frac{-dC_3}{dt} = k_2(B - 2A + C_3)C_3, \qquad (66)$$

[1] L. c., insbesondere p. 488 ff.

beziehungsweise

$$\frac{-dC_3}{dt} = k_2 B C_3. \tag{67}$$

Wenn diese Näherungsgleichungen integriert werden sollen, so dürfen selbstverständlich nicht Grenzwerte für die Variablen eingesetzt werden, welche für den Anfang der Reaktion gelten. Bezeichnen t' und t'', beziehungsweise C_3' und C_3'' je zwei aufeinanderfolgende Werte der Messungsreihe, so lautet das Integral von (66) für $B = 2A$:

$$k_2 = \frac{1}{(t''-t')}\left\{\frac{1}{C_3''} - \frac{1}{C_3'}\right\} \tag{68}$$

und für $B \gtrless 2A$ (praktisch kommt nur $B > 2A$ in Betracht):

$$k_2 = \frac{1}{(B-2A)(t''-t')} \ln \frac{(B-2A+C_3'')C_3'}{(B-2A+C_3')C_3''}. \tag{69}$$

Das Integral der Gleichung (67) lautet:

$$k_2 = \frac{1}{B(t''-t')} \ln \frac{C_3'}{C_3''}, \tag{70}$$

das sich unmittelbar auch aus (69) ergibt, wenn $2A$ und C_3 gegenüber B verschwindend klein sind.

Die Näherungswerte von k_1 ermitteln sich aus dem Beginn der Reaktion. Zu Anfang der Folgereaktion ist y nahezu gleich Null, woraus in Annäherung folgt:

$$\begin{aligned} C_1 &= A-x = A-C_3, \\ C_2 &= B-x = B-C_3, \\ C_3 &= x, \\ C_4 &= 0. \end{aligned}$$

Zu Anfang ist auch C_3 klein gegenüber C_1, so daß man bei Ermittlung von k_1 in erster Annäherung in Gleichung (6), beziehungsweise (9) das zweite Glied gegenüber dem ersten vernachlässigen kann. Setzt man für C_1 und C_2 die entsprechenden Werte ein, so erhält man

$$\frac{dC_3}{dt} = k_1(A-C_3)(B-C_3), \tag{71}$$

beziehungsweise

$$\frac{dC_3}{dt} = k_1 B(A-C_3). \tag{72}$$

Nach den von mir an anderer Stelle[1] gemachten Darlegungen wird man hier mit Absicht von der geringen Empfindlichkeit der »von Anfang an integrierten Formel« Gebrauch machen. Handelt es sich doch im gegebenen Falle nicht um die experimentelle Überprüfung der Gleichungen (71) und (72), deren Näherungscharakter vorausgesetzt wird, sondern um die Ermittlung eines Wertes von k_1, welcher dem wahren Werte möglichst nahe kommt. Man wird daher von $t = 0$ an integrieren und erhält aus (71) für $B = A$:

$$k_1 = \frac{1}{t}\left\{\frac{1}{A-C_3} - \frac{1}{A}\right\} \tag{73}$$

und für $B \gtrless A$:

$$k_1 = \frac{1}{(B-A)t} \ln \frac{A(B-C_3)}{B(A-C_3)} \tag{74}$$

und schließlich aus (72):

$$k_1 = \frac{1}{Bt} \ln \frac{A}{A-C_3}, \tag{75}$$

welche Gleichung auch aus (74) folgt, wenn A und C_3 gegenüber B verschwindend klein sind.

Ist k_2 oder $\varkappa$ bekannt — wir setzen letzteres voraus —, so berechnet sich k_1 in zweiter Annäherung aus den vollkommeneren Näherungsgleichungen

$$\frac{dC_3}{dt} = k_1(A-C_3)(B-C_3) - k_2(B-C_3)C_3, \tag{76}$$

beziehungsweise

$$\frac{dC_3}{dt} = k_1 B(A-C_3) - k_2 B C_3. \tag{77}$$

---

[1] Monatshefte für Chemie, *35* (1914), 1157. Die größere Empfindlichkeit der »Schrittformel« gegenüber der von Anfang an integrierten äußert sich im vorliegenden Falle sogar in einem Vorzeichenwechsel des berechneten Koeffizienten.

Werden diese Gleichungen wieder von $t = 0$ an integriert, so ergibt sich nach Einführung von $\varkappa$ aus (76):

$$k_1 = \frac{1}{[(1+\varkappa)B - A]t} \ln \frac{A[B - C_3]}{B[A - (1+\varkappa)C_3]} \tag{78}$$

und aus Gleichung (77):

$$k_1 = \frac{1}{(1+\varkappa)Bt} \ln \frac{A}{A - (1+\varkappa)C_3}, \tag{79}$$

welche Beziehung auch aus (78) folgt, wenn A gegenüber $(1+\varkappa)B$ und C_3 gegenüber B vernachlässigt wird.

Um einen Maßstab für die Leistungsfähigkeit vorstehender Näherungsformeln zu bekommen, ist es vielleicht am zweckmäßigsten, letztere an einigen künstlichen Beispielen zu überprüfen, was im folgenden geschehen soll. Den Koeffizienten ist in Klammern die Formel beigefügt, nach welcher die Berechnung erfolgte. Sie sind in der Nähe ihrer Gültigkeitsgrenze mit ebenso viel Ziffern angegeben als sich aus dem gefunden gedachten C_3 berechnen.

$$A = 1,\ B = 100,\ k_1 = 10,\ k_2 = 1.$$

Bt	C_3	k_2 (70)	k_1 (75)	k_1 (79)
0	0	—	—	—
0·01	0·0946	—	9·95	10·0
0·02	0·1794	—	9·89	9·98
0·05	0·3830	—	9·66	9·95
0·10	0·5964	—	9·07	9·70
0·25	0·7741	—	5·95	6·97
0·40	0·7243	0·41	—	—
0·70	0·5507	0·91	—	—
1·0	0·4087	0·993	—	—
1·5	0·2478	1·000	—	—
2·0	0·1503	1·000	—	—
2·5	0·0912	1·00	—	—
5·0	0·0075	1·00	—	—
7·5	0·0006	1	—	—

$$A = 1, \quad B = 100, \quad k_1 = 2, \quad k_2 = 1$$

Bt	C_3	k_2 (70)	k_1 (75)	k_1 (79)
0·05	0·0928	—	1·95	2·00
0·1	0·1722	—	1·89	1·99
0·2	0·2968	—	1·76	1·97
0·3	0·3840	—	1·62	1·91
0·5	0·4772	—	1·30	1·68
0·7	0·5000	—	1·00	1·32
1·0	0·4652	0·24	—	—
1·5	0·3466	0·59	—	—
2·0	0·2340	0·79	—	—
3·0	0·0946	0·91	—	—
5·0	0·0134	0·98	—	—
7·0	0·0018	1·0	—	—

$$A = 1, \quad B = 2, \quad k_1 = 2, \quad k_2 = 1.$$

t	C_3	k_2 (68)	k_1 (74)	k_1 (78)
0·02	0·0738	—	1·95	1·99
0·05	0·1652	—	1·89	1·99
0·1	0·2777	—	1·76	1·95
0·2	0·4082	—	1·48	1·80
0·3	0·4688	—	1·13	1·58
0·5	0·5000	—	—	—
0·7	0·4860	0·29	—	—
1·0	0·4446	0·64	—	—
1·5	0·3750	0·84	—	—
2	0·3200	0·92	—	—
5	0·1652	0·98	—	—
10	0·0906	1·00	—	—
20	0·0476	1·00	—	—
30	0·0322	1·00	—	—
50	0·0196	1·00	—	—
100	0·0099	1·0	—	—
200	0·0050	1·0	—	—

$A = 1, \quad B = 1, \quad k_1 = 2, \quad k_2 = 1.$

t	C_3	k_1 (73)	k_1 (78)
0·02	0·0380	2·0	2·0
0·05	0·0890	1·96	2·00
0·1	0·1586	1·88	1·99
0·2	0·2594	1·75	1·92
0·5	0·4052	1·36	1·67
1·0	0·4820	0·93	1·20

$A = 1, \quad B = 0{\cdot}5, \quad k_1 = 2, \quad k_2 = 1.$

t	C_3	k_1 (74)	k_1 (78)
0·02	0·0194	2·0	2·0
0·05	0·0464	2·00	2·02
0·1	0·0850	1·95	2·00
0·2	0·1464	1·88	1·97
0·5	0·2546	1·67	1·85
1	0·3266	1·33	1·55
2	0·3658	0·86	1·04
4	0·3742	0·46	0·56

Aus diesen Beispielen erhellt, daß sich die Koeffizienten im allgemeinen um so genauer aus den Näherungsformeln ermitteln lassen, je weiter ihre Werte auseinanderliegen und daß ferner für die Bestimmung der zweiten Konstante $b = 2$ und für die der ersten $b = \beta$ sehr geeignete Versuchsbedingungen sind.

Die exakte Ermittlung der beiden Konstanten.

In allen Fällen, wo, wie in dem vorliegenden, der Zwischenstoff auf präparativem Wege in reinem Zustande zu gewinnen ist, wird man die Konstante der zweiten Stufe durch Messung der isolierten Reaktion (2) des Stufenschemas (p. 140) bestimmen. Damit ist aber auch die Konstante der ersten Stufe exakt bestimmt, sobald das Konstantenverhältnis aus den Grenzkonzentrationen oder der Maximalkonzentration des Zwischenstoffes bekannt ist. Die dessenungeachtet durchgeführte Auswertung von k_1 aus den einzelnen Zeitversuchen mit Hilfe von $\varkappa$ und k_2 hat darin

ihre Bedeutung, daß sie die Prüfung von k_1 auf Konstanz und die restlose Lösung der einleitend gestellten Aufgabe ermöglicht.

In der bekannten Untersuchung von F. Kaufler[1] über die Verseifung von Naphtalindinitril wurde die in der Nichtintegrierbarkeit der Gleichung (25) gelegene Schwierigkeit derart umgangen, daß das Reagens im Überschuß angewandt und dadurch die Folgereaktion zweiter Ordnung in eine solche erster Ordnung übergeführt wurde. Aus zwei Wertepaaren von y und t der allgemeinen Funktion $y = \psi(t)$ (Gleichungen 19 bis 24) wurden sodann die beiden Konstanten ausgewertet.

In unserem Falle der Kenntnis des Konstantenverhältnisses $\varkappa$ erledigt sich die Rechenarbeit sehr viel einfacher, indem an Stelle der zwei transzendenten Gleichungen mit zwei Unbekannten eine transzendente Gleichung mit nur einer Unbekannten tritt. Aus den Gleichungen

$$C_1 = Ac_1; \quad C_3 = Ac_3 \tag{34}$$

$$c_3 = -\frac{1}{1-\varkappa} c_1 + \frac{1}{1-\varkappa} c_1^{\varkappa} \tag{36}$$

lassen sich die den experimentell gefundenen C_3 zugehörigen C_1 auf graphischem Wege mühelos ermitteln, indem man mit Hilfe des bekannten $\varkappa$ die Kurve (36) ($c_1 = 0$ bis 1) auf Millimeterpapier ein für allemal einzeichnen und für alle Zeitversuche benützen kann.

Aus den derart erhaltenen c_1-Werten berechnet sich sodann die erste Konstante k_1 nach der integrierten Form der Gleichung (8):

$$k_1 = \frac{1}{Bt} \ln \frac{A}{C_1} = \frac{1}{Bt} \ln \frac{1}{c_1}. \tag{80}$$

Ist neben dem $\varkappa$ auch das k_2 aus der Kinetik der isolierten Reaktion (2) bekannt, so läßt sich das k_1 auf seine Konstanz direkt aus C_3 mit Hilfe der folgendermaßen umgeformten Gleichung (21) prüfen:

$$k_1 = \frac{-1}{Bt} \ln \left[e^{-k_2 Bt} - (1-\varkappa)c_3\right]. \tag{81}$$

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie, *55* (1906), 502.

Die Gleichungen (80) und (81) sind im folgenden auf ihre praktische Verwendbarkeit untersucht, wobei — den experimentellen Verhältnissen angepaßt — das c_1 auf graphischem Wege nach (36) bestimmt wurde.

$$\varkappa = 0{\cdot}5, \quad k_2 = 1.$$

Bt	C_3	c_1	k_1 (80)	$e^{-k_2 Bt} - (1-\varkappa)c_3$	k_1 (81)
0·05	0·0928	0·905	2·00	0·9048	2·00
0·1	0·1722	0·820	2·00	0·8187	2·00
0·2	0·2968	0·670	2·00	0·6703	2·00
0·3	0·3840	0·550	2·00	0·5488	2·00
0·5	0·4772	0·385	1·91	0·3679	2·00
0·7	0·5000	0·250	1·98	0·2466	2·00
1·0	0·4652	0·140	1·97	0·1353	2·00
1·5	0·3466	0·050	2·00	0·0498	2·00
2·0	0·2340	0·020	1·96	0·0183	2·00
3·0	0·0946	—	—	0·0025	2·00
5·0	0·0134	—	—	0·0000	—

$$\varkappa = 0{\cdot}1, \quad k_2 = 1.$$

Bt	C_3	c_1	k_1 (80)	$e^{-k_2 Bt} - (1-\varkappa)c_3$	k_1 (81)
0·01	0·0946	0·905	9·99	0·9049	10·00
0·02	0·1794	0·820	9·92	0·8187	10·00
0·05	0·3830	0·605	10·05	0·6065	10·00
0·10	0·5964	0·370	9·94	0·3680	10·00
0·25	0·7741	0·085	9·85	0·0821	10·00
0·40	0·7243	0·015	10·50	0·0184	9·99
0·70	0·5509	—	—	0·0010	9·87
1·00	0·4087	—	—	0·0001	—

Zufolge der Flachheit des Maximums von C_3 ergibt sich das c_1 und damit k_1 (80) in der Nähe dieses Maximums nicht besonders genau. Jenseits des C_3-Maximums nähert sich das

k_1 (81) sehr rasch der ungenauen Form ∞/∞. Für die Bestimmung von k_1 und die Prüfung auf seine Konstanz ist daher nur der erste Teil der Reaktion tauglich. Das war natürlich vorauszusehen, denn k_1 wird aus c_1 gemessen und letzteres wird, wenn $b \gtrless 2$, gegen Ende der Reaktion verschwindend klein gegenüber den anderen Konzentrationen.

Die experimentelle Überprüfung der nicht integrierbaren Gleichung (25) wurde von O. Knoblauch[1] durchgeführt, und zwar an der alkalischen Verseifung des Bernsteinsäurediäthylesters, welche an der Änderung des Alkalititers gemessen wurde. Der Gang der Untersuchung war kurz der folgende.

Aus dem Beginn und dem Ende der Reaktion wurden die beiden Konstanten und damit auch ihr Verhältnis annähernd ermittelt. Aus Gleichung (4) wurde gebildet

$$\int_A^{C_1} \frac{dC_1}{C_1} = -k_1 \int_0^t C_2 \, dt$$

oder

$$\ln C_1 = \ln A - k_1 \int_0^t C_2 \, dt$$

und nach dieser Gleichung C_1 aus k_1 und dem graphisch ermittelten Werte des Integrals berechnet. Die derart berechneten C_1-Werte wurden zur Berechnung von C_2 nach Gleichung (11) benützt und schließlich die berechneten C_2 mit den gefundenen verglichen.

In unserem Falle der Meßbarkeit des Zwischenstoffes und der genauen Kenntnis des Konstantenverhältnisses kann man bei der Bestimmung von k_1 aus den Zeitversuchen mit geringer Reagenskonzentration genau so vorgehen wie bei den Versuchen mit Reagensüberschuß. Man sucht aus der nach Gleichung (36) konstruierten Kurve die den gefundenen C_3 zugehörigen c_1 und führt diese in Gleichung (25) ein. Letztere wird zweckmäßig folgendermaßen umgeformt:

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie, *26* (1898), 96.

$$\left.\begin{aligned} k_1 &= \frac{1}{At}\int_{c_1}^{1} f(c_1)\,dc_1, \\ f(c_1) &= \frac{1}{(b-2)c_1 + \frac{1-2\varkappa}{1-\varkappa}c_1^2 + \frac{1}{1-\varkappa}c_1^{\varkappa+1}}. \end{aligned}\right\} \quad (82)$$

Die Ermittlung von k_1 sei wieder an Beispielen durchgeführt.

$$A = 1, \quad B = 2, \quad \varkappa = 0{\cdot}5.$$

t	C_3	c_1	$f(c_1)$	$\int_{c_1}^{1} f(c_1)\,dc_1$	k_1
0	0	1	0·500	—	—
0·02	0·0738	0·925	0·562	0·0395	1·98
0·05	0·1652	0·825	0·667	0·0992	1·99
0·1	0·2777	0·695	0·863	0·1963	1·96
0·2	0·4082	0·510	1·373	0·3946	1·97
0·3	0·4688	0·390	2·053	0·6003	2·00
0·5	0·5000	0·250	4·000	1·008	2·02
0·7	0·4860	0·175	6·831	1·393	1·99
1·0	0·4446	0·110	13·71	2·006	2·01
1·5	0·3750	0·065	30·18	—	—

$$A = 1, \quad B = 1, \quad \varkappa = 0{\cdot}5.$$

t	C_3	c_1	$f(c_1)$	$\int_{c_1}^{1} f(c_1)\,dc_1$	k_1
0	0	1	1·000	—	—
0·02	0·0380	0·960	1·085	0·0400	2·00
0·05	0·0890	0·910	1·211	0·0969	1·94
0·1	0·1586	0·830	1·466	0·2031	2·03
0·2	0·2594	0·715	2·025	0·4005	2·00
0·5	0·4052	0·515	4·465	0·9985	2·00
1·0	0·4820	0·355	14·71	—	—

Die Quadratur der Kurve c_1-Abszisse, $f(c_1)$-Ordinate wurde nach der Auswägemethode[1] vorgenommen.

Gang der experimentellen Untersuchung.

Der Gang der kinetischen Untersuchung einer Folgereaktion mit einer, und zwar analysierbaren Zwischenstufe wird sich nach vorstehenden Darlegungen folgendermaßen gestalten:

I. Man führt mit dem Ausgangsstoff eine Reihe von kinetischen Messungen mit wechselnder Reagensmenge aus, indem man einerseits das Reagens im großen Überschuß ($c_2 =$ konstant), andrerseits im geringen Überschuß und im Unterschuß (z. B. $b = 3,\ 2,\ 1{\cdot}5,\ 1{\cdot}072,\ 1,\ 0{\cdot}75,\ 0{\cdot}5$) anwendet.

II. Man mißt die Geschwindigkeit der isolierten Reaktion der zweiten Stufe.

Aus diesen Zeitversuchen ergeben sich die kinetischen Konstanten k_1 und k_2 und ihr Verhältnis $\varkappa$, und zwar:

A. Unabhängige Bestimmungen:

1. $\varkappa$ aus den »Grenzkonzentrationen« des Zwischenstoffes der Zeitversuche $b < 2$ nach Formel (43) und (44);

2. $\varkappa$ aus den Maximalkonzentrationen des Zwischenstoffes der Versuche $b \geqq 1{\cdot}072$, beziehungsweise $b \geqq \beta$ nach Formel (52);

3. k_1 in erster Annäherung aus allen Zeitversuchen nach Formel (73), (74) und (75);

4. k_2 in erster Annäherung aus den Zeitversuchen $b \geqq 2$ nach Formel (68), (69) und (70);

5. k_2 aus der Kinetik der isolierten Reaktion der zweiten Stufe.

B. Abhängige Bestimmungen:

6. k_1 in zweiter Annäherung aus allen Zeitversuchen und dem Werte $\varkappa$ nach Formel (78) und (79);

7. k_1 aus allen Zeitversuchen mit Hilfe von $\varkappa$ nach Formel (34), (36), (80) und (82).

---

[1] Ich benutzte das Millimeterpapier Nr. $300^1/_2 : 5123$ der Firma C. Schleicher & Schüll in Düren, Rhld., dessen Fläche von $26 \times 20\ cm^2$ einem Gewicht von etwas mehr als $13\ g$ entspricht.

C. Kontrollbestimmung:

8. k_1 aus den Zeitversuchen mit konstanter Reagenskonzentration mit Hilfe von $\varkappa$ und k_2 nach Formel (81).

Wenn die Reaktion nur über die Zwischenstufe und nicht auch nebenher direkt verlauft, so werden sich die kinetischen Konstanten nach (1) bis (8) übereinstimmend ergeben müssen. Damit ist die Aufgabe erschöpfend gelöst. Die Lösung der Aufgabe wird als eine zureichende gelten können, wenn etwa $\varkappa$ nach (1) oder (2) übereinstimmend gefunden und dann noch eine der beiden Konstanten, z. B. k_1 nach (7) oder k_2 nach (5), bestimmt wurde.

In seiner bekannten Arbeit über die Folgereaktionen verweist A. Rakowski[1] auf die der chemischen Kinetik erwachsenden mathematischen Schwierigkeiten, die in der Nichtintegrierbarkeit der Zeitgleichungen und in den einfachsten Fällen — wo die Integration durchführbar — in der Unlösbarkeit der Gleichungen der Form $\Sigma f(k)e^{-t\varphi(k)}$ in bezug auf k auf direktem Wege gelegen sind, und schließt seine Betrachtungen mit den wiederholt zitierten Worten: »So endet die chemische Kinetik in einer mathematischen Sackgasse.«

Im Vorstehenden glaube ich gezeigt zu haben, wie sich zunächst in dem einfachen Falle nur einer Zwischenstufe bei Analysierbarkeit der letzteren die mathematischen Schwierigkeiten auf ein Mindestmaß beschränken lassen. In diesem einfachen Falle verschwinden die Schwierigkeiten vollkommen, wenn neben dem Zwischenstoff noch ein zweiter Reaktionsteilnehmer analysierbar ist. Zu diesem Zweck erweist sich der Ausgangsstoff als geeignet. Ist nämlich C_1 und C_3 analysierbar, so ergibt sich das Konstantenverhältnis $\varkappa$ direkt aus dem Maximalwert von C_3 und dem zugehörigen C_1 nach der Gleichung

$$\varkappa = \frac{C_1}{C_3}. \qquad (62)$$

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie, *57* (1907), 321.

Im allgemeinen wird sich das $\varkappa$ nach dieser Gleichung zufolge der Flachheit des C_3-Maximums und der Steile der C_1-Zeitkurve nur ungenau ermitteln lassen. Wählt man jedoch $b = 1 \cdot 072$, so wird einerseits die C_1-t-Kurve in der Nähe des C_3-Maximums schon weniger steil sein, andrerseits das C_3-Maximum sicher erreicht werden müssen. Benützt man das aus diesem Versuche berechnete $\varkappa$ zur Berechnung von β nach Gleichung (50) und stellt man nunmehr einen Zeitversuch mit $b = \beta$ an, so wird sich aus letzterem Versuche das $\varkappa$ nach (62) sehr genau berechnen lassen, indem alsdann im Zeitpunkte C_3-Maximum die beiden Zeitkonzentrationskurven parallel verlaufen.

Hat man auf diesem Wege $\varkappa$ festgelegt, so wird sich letzteres auf seine Konstanz derart untersuchen lassen, daß man mit Hilfe des bekannten $\varkappa$ und des gefundenen C_1 bei allen Zeitversuchen die laufende Konzentration C_3 nach

$$C_3 = -\frac{1}{1-\varkappa} C_1 + \frac{A^{1-\varkappa}}{1-\varkappa} C_1^{\varkappa}, \qquad (12)$$

also wieder auf direktem Wege, berechnet und mit den experimentell gefundenen C_3-Werten auf Übereinstimmung prüft.

Hat sich so das $\varkappa$ als konstant erwiesen, so wird es zur restlosen Lösung der ganzen Aufgabe genügen, wenn entweder k_2 aus der isolierten Reaktion der zweiten Stufe mit Hilfe der laufenden Konzentration C_3, oder k_1 bei überschüssigem Reagens aus C_1 nach Formel (80) berechnet wird. Beide Berechnungen erfolgen auf direktem Wege.

Auf diese Weise lassen sich alle nicht integrierbaren und transzendenten Gleichungen vollständig umgehen. Ich halte daher eine hochentwickelte chemische Analyse, die — seien nun ihre Methoden physikalischer, chemischer oder physikalisch-chemischer Natur — alles analysieren kann, für berufen, der chemischen Kinetik den Ausweg aus der mathematischen Sackgasse zu zeigen.

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung

Nr. 83

Über die Verdampfung des Ra *C*

Von

Stanislaw Loria

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Dezember 1915)

§ 1. Die Ergebnisse der Untersuchung der Verdampfung des Th *B* und Th *C*[1] legten es aus mehreren Gründen nahe, auch die entsprechenden Glieder der Ra-Reihe in derselben Weise systematisch zu prüfen.

In den vorliegenden älteren Angaben bezüglich der Verdampfung des aktiven Niederschlages des Radiums findet man zwar sehr wertvolle Winke zur Frage nach dem Aufbau der Zerfallsreihe hinter der Ra-Emanation (Bronson[2]), kann aber noch keinen Einblick in die Natur und den Mechanismus dieser allen Anzeichen nach ziemlich verwickelten Erscheinung erlangen.

Nach Duane[3] soll die Verflüchtigungstemperatur des Ra *A* niedriger sein als die des Ra *B*. Spätere Versuche von Makower[4] zeigten dagegen, daß die Entfernung des Ra *A* vom erhitzten Platin zwischen 800 und 900° C. beobachtet wird,

---

[1] St. Loria, Wiener Berichte, IIa, *124*, Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforsch. Nr. 81 (1915).

[2] Bronson, Phil. Mag., *11*, 143 (1906).

[3] Duane, Journ. d. Phys., *4*, 605 (1905).

[4] W. Makower, Le Radium, *6*, 50 (1909).

während nach demselben Beobachter das Ra *B* schon bei etwa 710° C. zu verdampfen beginnt.

Curie und Danne[1] zeigten, daß bis zur Temperatur von etwa 630° C. keine Verflüchtigung des Ra *B* noch die des Ra *C* zu merken ist, oberhalb dieser Temperatur aber schon nahezu reines C auf der erhitzten Platinunterlage zurückbleibt.

Makower[2] überzeugte sich, daß die Verflüchtigung des Ra *C* von der Natur der Unterlage stark abhängig ist; während es nämlich vom Pt und Ni etwa zwischen 700 und 800° C. zu verdampfen beginnt und bei etwa 1200° C. vollständig verflüchtigt wird, bleibt es am Quarz auch noch bei 1320° C. teilweise haften. Makower hat auch schon die Verflüchtigung des Ra *C* bei verschiedenen Temperaturen gemessen und das Resultat dieser Bestimmungen läßt sich in folgender Tabelle übersichtlich zusammenfassen:

Verdampfung des Ra *C* in Luft (nach Makower).

Temperatur *t*	Prozent des verflüchtigten Produktes (Ra *C*)		
	vom Pt	vom Ni	vom Quarz
750° C.	10	—	—
760	—	4	—
900	—	—	17
980	44	29	—
1090	68	—	—
1100	—	75	—
1130	—	—	60
1140	81	—	—
1200	96	99	—
1250	—	—	73
1320	—	—	85

Daß die Verflüchtigungstemperatur des aktiven Niederschlages von der Gasatmosphäre, in welcher die Verdampfung

[1] Curie und Danne, C. R., *138*, 748 (1904).

[2] W. Makower, l. c.

vorgenommen wird, abhängig ist, zeigen die Versuche von H. Schrader[1] und von A. S. Russell.[2] Die von ihnen beobachteten Erscheinungen weisen auf die Existenz chemischer Verbindungen kurzlebiger radioaktiver Produkte hin. Auch die von L. Meitner,[3] Marsden und Wilson[4] und P. Beer und K. Fajans[5] beobachtete leichtere Verflüchtigung des Th *C*-Chlorids spricht für die Existenz und die Bedeutung solcher chemischer Reaktionen und nötigt zur Vorsicht bei der Interpretation der Verdampfungsexperimente.

Das Problem der Verdampfung aktiver Niederschläge bot demnach ursprünglich nur praktisches Interesse als Methode zur Isolierung und Identifizierung, respektive Einreihung einzelner Übergangsprodukte im Umwandlungsschema. Die Resultate solcher Untersuchungen können und müssen auch zur Entscheidung der strittigen Fragen nach der Verzweigungsstelle der *B*-, respektive *C*-Produkte herangezogen werden.[6]

Für praktisch-analytische Zwecke ist die Sublimationsmethode von Ramsauer[7] verwendet und vervollkommnet worden.

§ 2. Theoretisches Interesse gewinnt die Erscheinung der Verflüchtigung aktiver Niederschläge im Anschluß an die Folgerungen der sogenannten Isotopentheorie.[8] Angeregt durch die Tatsache faktischer Untrennbarkeit einiger radioaktiven Produkte von gewissen nichtaktiven Elementen, basiert auf die bekannten, von Russell, Soddy, Hevesy und Fajans formulierten Verschiebungsgesetze, führt bekanntlich diese

---

[1] H. Schrader, Phil. Mag., *24*, 125 (1912).

[2] A. S. Russell, Proc. Roy. Soc. A., *86*, 240 (1912); Phil. Mag., *24*, 134 (1912).

[3] L. Meitner, Phys. Zeitschr., *13*, 623 (1912).

[4] E. Marsden and R. H. Wilson, Phil. Mag., *26*, 354 (1913).

[5] P. Beer und K. Fajans, Phys. Zeitschr., *14*, 947 (1913).

[6] Vgl. die demnächst erscheinende Notiz »Über die Verzweigungsstelle der Th-Reihe«, Phys. Zeitschr., *17*, 6 (1916).

[7] A. Becker—C. Ramsauer, Über radioaktive Meßmethoden und Einheiten. Heidelberg 1914. — Le Radium, *11*, 100 (1914).

[8] Vgl. den zusammenfassenden Bericht von K. Fajans, Phys. Zeitschr., *16*, 456 (1915). Daselbst ausführliches Literaturverzeichnis.

Theorie u. a. zu der Folgerung, daß sowohl die Emanationen des Ra, Th und Ac, wie auch ihre Umwandlungsprodukte (Ra *A*, Th *A*, Ac *A*; Ra *B*, Th *B*, Ac *B*; Ra *C*, Th *C*, Ac *C*) als Isotope der 0., respektive der VI., IV. und V. Gruppe des periodischen Systems angesehen werden sollen.

Die Auffindung möglichst vieler Belege für die Richtigkeit der Folgerungen der Isotopentheorie bildet zurzeit eines der Hauptprobleme auf dem Gebiete der physikalischen und chemischen Radiologie. In vielen Fällen ist es gelungen, auf chemischem oder elektrochemischem Wege oder durch Prüfung der theoretisch berechenbaren Atomgewichtsunterschiede der Endprodukte der Umwandlungsreihen direkt für die genannte Theorie sprechende Tatsachen experimentell zu finden. Den Erfahrungen gemäß muß man die Isotope als thermodynamisch verschiedene, chemisch untrennbare, elektrochemisch »vertretbare« (Hevesy und Paneth) Stoffe betrachten.

Bezüglich der Gleichheit ihrer physikalischen Eigenschaften gilt vorderhand als erwiesen,

1. daß die Spektra isotoper Bleisorten im Sichtbaren und Ultravioletten so weitgehende Ähnlichkeit aufweisen, daß die etwa noch bestehenden Unterschiede mit den bis jetzt angewandten Mitteln der Spektralanalyse nicht aufzufinden sind;[1]

2. daß die Wellenlängen einiger Linien des γ-Strahlenspektrums[2] des Ra *B* mit den in Blei erzeugten, respektive den aus der Moseley'schen Beziehung für Blei berechneten charakteristischen *X*-Strahlen der *L*- und *K*-Serie bis auf einige Prozente übereinstimmen;

3. daß die Magnetisierungszahlen von Ra *G*-Chlorid und gewöhnlichem Bleichlorid[3] innerhalb der erreichbaren Versuchsgenauigkeit nicht zu unterscheiden sind.

---

[1] F. Exner und E. Haschek, Wiener Berichte IIa, *121*, 1075 (1912). A. Russel and R. Rossi, Proc. Roy. Soc. *87 A*, 478 (1912). O. Hönigschmid und St. Horovitz, Wiener Berichte, IIa, *123*, Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforsch. Nr. 73 (1914).

[2] E. Rutherford and E. da C. Andrade, Phil. Mag., *27*, 854; *28*, 263 (1914).

[3] St. Meyer, Wiener Berichte, Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforsch. Nr. 77 (1914). Elster-Geitel-Festschrift, *146* (1915).

In Anbetracht der Schwierigkeit und Unsicherheit aller solcher Messungen kann jedoch diesen physikalischen Belegen vorderhand keine direkte Beweiskraft zuerkannt werden. Ihre nicht zu unterschätzende Bedeutung für die Isotopentheorie beruht vielmehr darauf, daß sie ihre Folgerungen gewissermaßen indirekt befürworten, indem sie zeigen, inwiefern auf dem Gebiete physikalischer Erscheinungen die Konsequenzen der Theorie gelten können, ohne auf Widerspruch mit den Tatsachen zu stoßen.

In diesem Sinn ist auch das Ergebnis der Versuche über Kondensation der Th- und Ra-Emanationen in niedriger Temperatur zwecks ihrer eventuellen Trennung zu interpretieren.[1] Von diesem Standpunkt aus wird auch der Vergleich des Verdampfungsvorganges isotoper *C*-Produkte wünschenswert sein und führt — wie ich zeigen werde — zu anregenden Ergebnissen.

§ 3. Die von mir festgestellten Eigentümlichkeiten im Verlauf der Verdampfungskurve des Th *C* boten gerade für einen solchen Vergleich wertvolle Anknüpfungspunkte:

A. Die Verdampfung des Th *C* beginnt erst bei etwa 720° C. und ist nicht an eine bestimmte Temperatur gebunden. Der bei verschiedenen Temperaturen während derselben Zeit vom Platin in Luft verflüchtigte Prozentsatz des Th *C* wächst im allgemeinen mit steigender Temperatur. Die »Verflüchtigungskurve« schlängelt sich jedoch in zwei deutlich trennbaren, der Form nach ähnlichen Ästen im Temperaturintervall 700 bis 1200° C. langsam empor. Der Punkt, an dem die Kurve aufwärts umbiegt, läßt sich im Diagramm (Prozent der verflüchtigten Substanz — Temperatur) durch die Koordinaten (35, 920) fixieren.

B. Das elektrolytisch abgeschiedene Th *C* löst sich vom erhitzten Platinblech viel schwieriger los. Die Verdampfung beginnt erst bei etwa 900°. Der Verlauf der Verdampfungskurve ist übrigens dem oben geschilderten ganz ähnlich. Die

---

[1] St. Loria, Wiener Berichte, IIa, *124*. Sitzung vom 1. Juli 1915. — A. Fleck, Phil. Mag., *39* (9), 321 (1915).

Koordinaten des Punktes, in dem die Kurve umbiegt, sind (40, 1050).

An diesen Merkmalen des Verlaufes der Verflüchtigungskurven des Th *C* soll das Verhalten des mit ihm isotopen Ra *C* geprüft werden.

§ 4. Die Anordnung war im Prinzip der früher verwendeten ganz ähnlich. Es hat sich während der Versuche gezeigt, daß, wenn das Heizrohr breit genug und das Platinblech klein ist, die Kühlvorrichtung keinen wesentlichen Vorteil bietet; es muß nur dafür gesorgt werden, daß das aus dem Ofen zu entfernende Stück Blech bei dieser Manipulation mit den Wänden im oberen (kühleren) Teil des Rohres nicht in Berührung kommt. Bei dem schnell absterbenden Ra *B*+ Ra *C* konnte diese Erfahrung in willkommener Weise ausgenützt werden. Es wurde also zuerst der Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und erst dann das untersuchte Pt-Blech mit Hilfe eines Pt-Spatens auf langem Quarzstiel hineingebracht. Die Erhitzung dauerte 5 Minuten und erfolgte in praktisch konstanter Temperatur. Das Blech wurde immer vor der Aktivierung ausgeglüht und erst $^3/_4$ bis 1 Stunde nach der Entfernung aus dem Emanationsgefäß untersucht.

§ 5. Vor der Erhitzung fiel die α-Strahlenaktivität mit der Periode von Ra *B* (26·7 Minuten) ab; nach der Erhitzung war der Effekt im allgemeinen kleiner und der Abfall etwas steiler. Das stimmt mit dem Verhalten des Th *B*+Th *C* vollkommen überein und zeigt, daß auch im Falle des Radiums bei derselben Temperatur mehr *B* als *C* von der Platte entfernt wird. Während es jedoch beim Th möglich war, aus dem Abfall der α-Aktivität sowohl den Prozentsatz des verflüchtigten *C*, wie auch den des *B* einzeln zu berechnen, ist es hier wegen der kleinen Differenz der Halbierungszeiten (Ra *B*. . . 26·7 Minuten; Ra *C*. . . 19·6 Minuten) nicht mehr möglich, den Verlauf der Ra *B*-Kurve mit zu verfolgen. Es konnte nur festgestellt werden, daß bei 720° C. und noch bei 765° C. weder Ra *B* noch Ra *C* verflüchtigt wird. Die ersten Spuren der Verflüchtigung treten erst bei 770° C. auf.

Die nach der Erhitzung oberhalb 800° C. übrigbleibende Aktivität fiel nahezu exponentiell ab, jedoch mit einer Halbierungszeit, welche kleiner als 26·7 Minuten und größer als 19·5 Minuten war. Erst oberhalb 1000° war der Abfall von etwa 20 Minuten Halbwertzeit erreicht; wegen zu kleiner Aktivitäten konnte aber dann der Verlauf der Abklingungskurve nicht mehr weit genug verfolgt werden.

[Bei geeigneter Anordnung (Elektrometer mit variabler Kapazität) wird man den Verlauf der Verflüchtigungskurve des Ra *B* aus derartigen Messungen indirekt eruieren können. Man muß die Messung mit großen Mengen des Ra *B*+Ra *C* im Gleichgewicht beginnen, die Empfindlichkeit des Meßapparates entsprechend regulieren und den Abfall der nach der Erhitzung übrigbleibenden Aktivität so weit verfolgen, daß seine Zerfallskonstante mit genügender Genauigkeit sich bestimmen ließe. Aus dem bekannten Prozentsatz des verflüchtigten Ra *C* und dieser Konstante wird sich dann der Prozentsatz des verflüchtigten *B*-Produktes rechnerisch auswerten lassen.]

Über das Verhalten des Ra *B* kann demnach vorläufig nur folgendes ausgesagt werden:

Das Ra *B* beginnt bei derselben Temperatur wie das Ra *C* zu verdampfen. Im Temperaturintervall von 770 bis 1100° C. verdampfen bei derselben Temperatur größere Mengen *B* als *C*. Vollständige Trennung des *B*- und *C*-Produktes durch Sublimation ist aber nicht zu erreichen. In allen diesen Merkmalen stimmt demnach das Verhalten des Ra *B* mit dem des Th *B* überein.

§ 6. Die Verdampfung des Ra *C* hängt von den Versuchsbedingungen ab:

A. Auf der Platte ist Ra *B*+Ra *C* im Gleichgewicht.

Die Verdampfung beginnt bei etwa 770° C. Bei 800° C. bleibt noch etwa 80% auf der Platte haften; bei 900° C. wird 30%, bei 1000° C. 70%, bei 1150° C. 95% von der Platte entfernt (Fig. 1).

Die Verdampfungskurve setzt sich demnach aus zwei Ästen ähnlicher Form zusammen; der Punkt, an

dem die Kurve aufwärts umbiegt, ist in dem Diagramm durch die Koordinaten (35, 940) gegeben. Die von Makower angegebenen Punkte fallen zwar nicht auf dieselbe Kurve, lassen aber einen ähnlichen Gang erkennen.

Die auffallende Ähnlichkeit des Verlaufes der Verflüchtigungskurve des Ra *C* mit der des Th *C* tritt besonders überzeugend zutage, wenn man beide gleichzeitig in derselben Skala zeichnet (Fig. 2, *A*). Auf der Zeichnung sind die auf

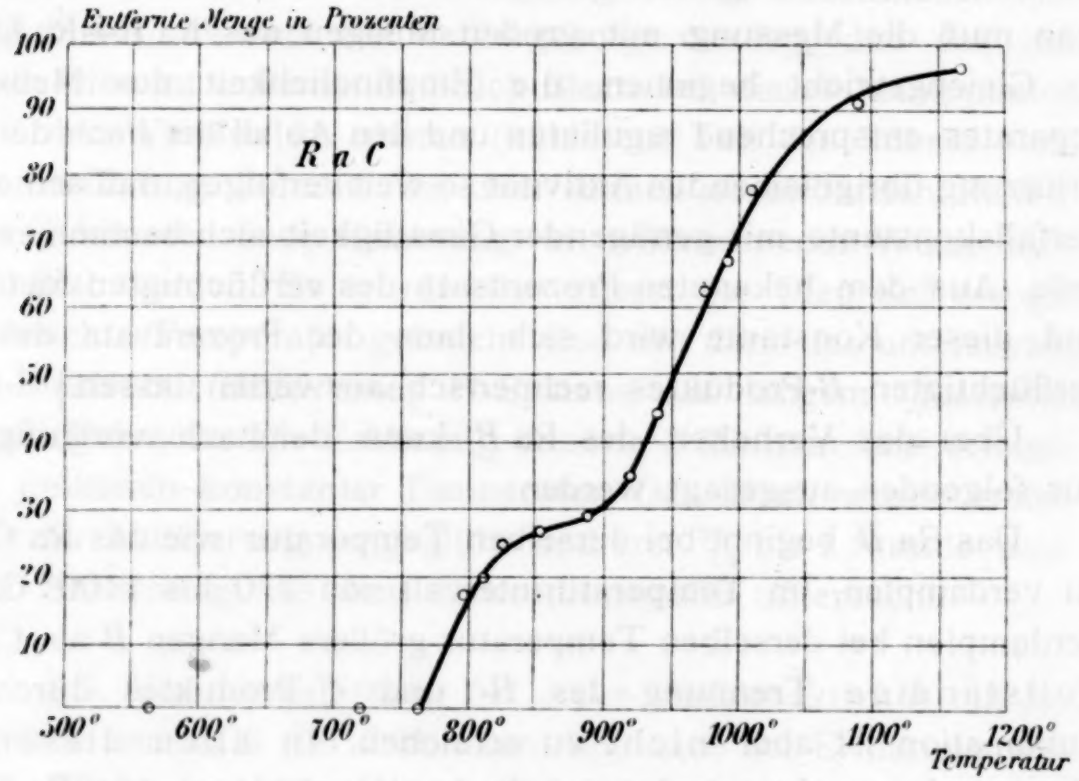


Fig. 1.

das Th *C* sich beziehenden Punkte mit ×, die dem Ra *C* zukommenden mit ○ angedeutet worden. Abgesehen von der kleinen Differenz zwischen 700 und 800° — auf deren Deutung ich vor Abschluß weiterer Versuche nicht eingehen will — fallen beide Kurven zum großen Teil zusammen.

Besonders erwähnenswert ist dabei das Zusammenfallen der charakteristischen Biegung beider Kurven. Im Falle des Th *C* habe ich die Vermutung ausgesprochen, daß der Knick der Verflüchtigungskurve auf Bildung eines instabilen Oxyds zurückzuführen ist. Die Analogie mit dem Oxyd des Bi (isotop mit Th *C*), Bi_2O_3, berechtigte zu dieser Annahme. Läßt man

aber diese Erklärungsmöglichkeit zu, so sollte man weiterhin erwarten, daß die Ra *C*-Kurve an derselben Stelle umbiegen wird. Diese Erwartung wird jetzt in der Tat durch die Erfahrung voll und ganz bestätigt.

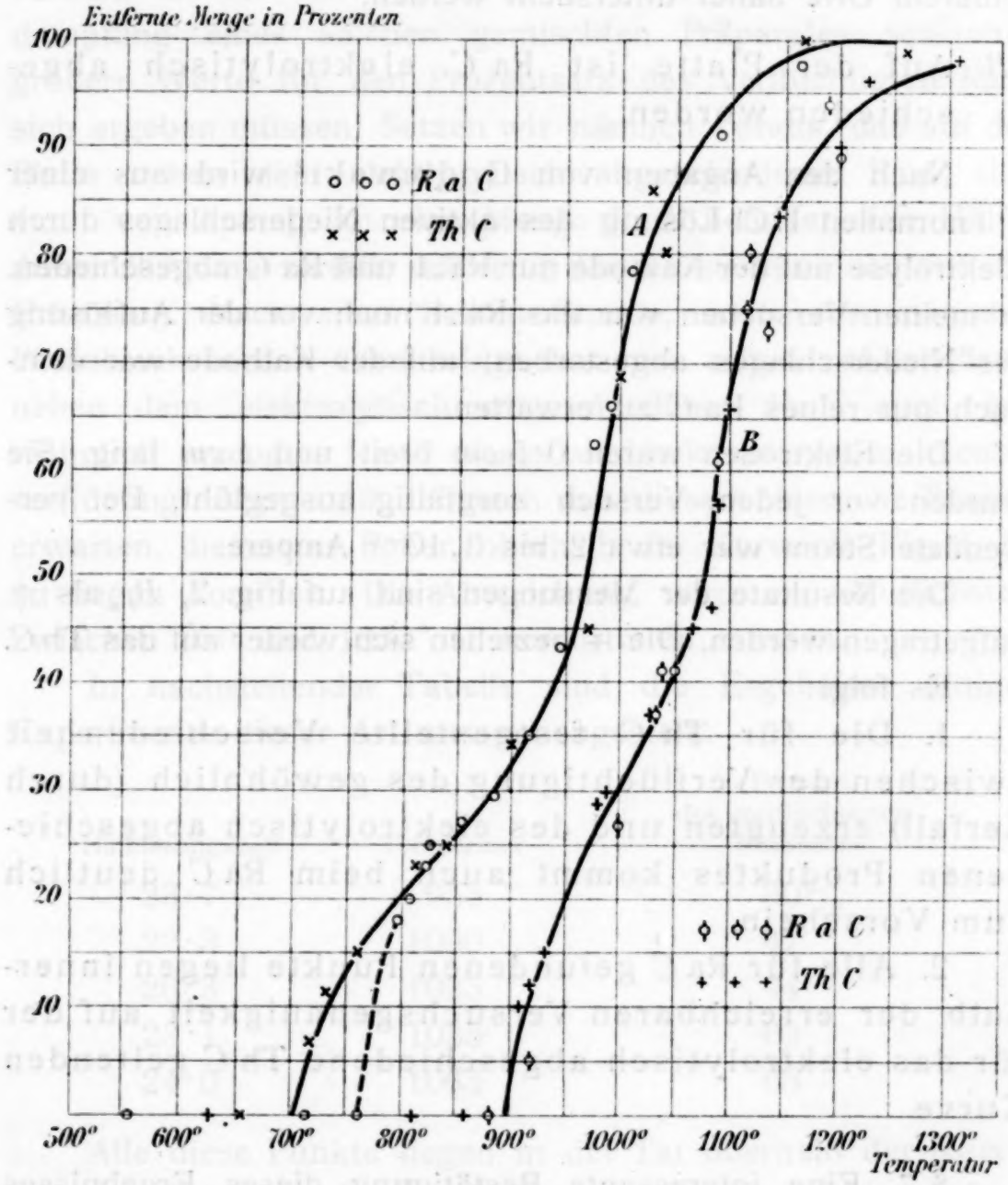


Fig. 2.

Barratt und Wood[1] haben aus der geknickten Form der Verdampfungskurve des Th *C* den Schluß gezogen, daß das Umwandlungsschema der Th-Reihe anders gedacht werden müsse, als es bis jetzt angenommen war. In meiner früheren

[1] T. Barratt und A. B. Wood, Proc. Phys. Soc. London, April 21 (1914).

Abhandlung habe ich gegen diesen Schluß Bedenken geäußert. Die jetzt erwiesene Identität der Th *C*- und Ra *C*-Kurven erlaubt das von Barratt und Wood nahegelegte Zerfallsschema als irrig abzulehnen. Diese Frage soll an anderem Orte näher untersucht werden.[1]

B. Auf der Platte ist Ra *C* elektrolytisch abgeschieden worden.

Nach den Angaben von Godlewski[2] wird aus einer 0·1 normalen HCl-Lösung des aktiven Niederschlages durch Elektrolyse auf der Kathode nur Ra *A* und Ra *C* abgeschieden. In meinen Versuchen war das Ra *A* noch vor der Auflösung des Niederschlages abgestorben; auf der Kathode war demnach nur reines Ra *C* zu erwarten.

Die Elektroden waren 0·5 *cm* breit und 1 *cm* lang. Sie wurden vor jedem Versuch sorgfältig ausgeglüht. Der verwendete Strom war etwa 2 bis 3.10^{-6} Ampere.

Die Resultate der Messungen sind auf Fig. 2, *B*, als $\frac{+}{|}$ aufgetragen worden. Die + beziehen sich wieder auf das Th *C*.

Es folgt:

1. Die für Th *C* festgestellte Verschiedenheit zwischen der Verflüchtigung des gewöhnlich (durch Zerfall) erzeugten und des elektrolytisch abgeschiedenen Produktes kommt auch beim Ra *C* deutlich zum Vorschein.

2. Alle für Ra *C* gefundenen Punkte liegen innerhalb der erreichbaren Versuchsgenauigkeit auf der für das elektrolytisch abgeschiedene Th *C* geltenden Kurve.

§ 7. Eine interessante Bestätigung dieses Ergebnisses lieferten einige Messungen mit anfangs unwillkürlich, später absichtlich gemischten Präparaten. Nach Godlewski kann man durch geeignete Wahl der Konzentration neben dem Ra *C* auch Ra *B* kathodisch abscheiden. Die Abklingungskurve

---

[1] Vgl. St. Loria, Phys. Zeitschr., *17*, 6 (1916).

[2] T. Godlewski, Bull. int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie séance 2 juin 1913. Le Radium *10*, 250 (1913).

eines solchen Mischpräparates bleibt noch wegen der kleinen Differenz der Zerfallskonstanten beider Komponenten nahezu exponentiell, mit einer Halbierungszeit, welche je nach dem Mengenverhältnis der Komponenten zwischen 26·7 und 19·5 variiert. Es ist von vornherein zu erwarten, daß bei Verdampfung eines solchen gemischten Präparates scheinbar größere Werte für den Prozentsatz des verflüchtigten Ra *C* sich ergeben müssen. Setzen wir nämlich voraus, daß auf der Platte neben dem elektrolytisch abgeschiedenen Ra *C* sich auch von Anfang an eine Menge Ra *B* befindet. Die Hälfte dieser *B*-Atome zerfällt während des Versuches noch vor der Erhitzung. Nach einer halben Stunde, noch ehe man das Platinblech in den Ofen bringt, hat man schon auf der Platte neben dem elektrolytisch abgeschiedenen Ra *C* auch gewöhnlich erzeugtes Ra *C*; dieses wird bekannterweise leichter verflüchtigt. Man muß demnach aus diesem Versuche Punkte erwarten, die etwas höher, oberhalb der Kurve *B* (Fig. 2, *B*) zu liegen kommen. Die Abweichung wird am deutlichsten zwischen 950 und 1050° C. hervortreten müssen.

In nachstehender Tabelle sind die Ergebnisse einiger Experimente dieser Art zusammengestellt.

Halbierungszeit	Temperatur	Prozent des verflüchtigten Produktes
23·7	955	30%
22·3	1000	47
26·3	1025	44
23·1	1035	63
24·0	1065	65

Alle diese Punkte liegen in der Tat oberhalb der Kurve, welche mit reinem Ra *C* erhalten wurde; sie reichen jedoch an die dem Ra *B*+Ra *C* im Gleichgewicht entsprechenden Kurve nicht heran.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe der früher beschriebenen (Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung, Nr. 81) Anordnung wurde die Verdampfung des Ra *C* von Platin in Luft untersucht.

1. Die Verflüchtigung des Ra B+Ra C im Gleichgewicht beginnt bei 770° C. Bei 800° C. bleibt noch etwa 80% Ra C auf der Platte haften; bei 900° C. wird 30%, bei 1000° C. 70%, bei 1150° C. 95% Ra C von der Platte entfernt. Die »Verdampfungskurve« des Ra C fällt mit der des Th C innerhalb der erreichbaren Versuchsgenauigkeit zusammen. Insbesondere weist auch die Ra C-Kurve an derselben Stelle die bei Th C vorgefundene charakteristische Biegung auf.

2. Die für Th C festgestellte Verschiedenheit zwischen der Verflüchtigung des gewöhnlich (durch Zerfall von Th B) erzeugten und des elektrolytisch abgeschiedenen Produktes kommt auch beim Ra C deutlich zum Vorschein. Die entsprechenden Kurven für beide Isotope sind auch in diesem Falle wieder (innerhalb der Versuchsgenauigkeit) identisch. Dieses Resultat wurde durch Versuche mit gemischtem Präparat Ra C (direkt aus Ra B) +Ra C (elektrolytisch) kontrolliert und bestätigt.

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung

Nr. 84

Zur Kenntnis des Atomgewichtes des Urans

Von

Otto Hönigschmid und Stefanie Horovitz

Ausgeführt mit Unterstützung der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Dezember 1915)

In einer früheren Untersuchung[1] zeigten wir, daß das aus krystallisiertem Uranerz isolierte Blei, das offenbar rein radioaktiven Ursprungs ist, also als ein Gemisch der beiden anscheinend stabilen Endprodukte der Uran-Radium- und der damit genetisch zusammenhängenden Actinium-Zerfallsreihe anzusehen ist, das Atomgewicht $RaG + AcE = 206 \cdot 05$ besitzt gegenüber gewöhnlichem Blei $Pb = 207 \cdot 18$.

War damit im Prinzip erwiesen, daß ein und dasselbe Element je nach seiner Provenienz verschiedene Atomgewichte besitzen kann, so schien es immerhin der Mühe wert, auch das Atomgewicht des Hauptbestandteiles dieser Erze, nämlich des Urans, mit diesem Material nachzuprüfen.

Vor kurzem hat der eine von uns eine Revision des Atomgewichtes des Urans[2] durch Analyse des Uranobromids ausgeführt und gelangte dabei zu der Zahl $U = 238 \cdot 18$, die um zirka $0 \cdot 3$ Atomgewichtseinheiten niedriger ist als der bis dahin geltende internationale Wert, der inzwischen von der

---

[1] O. Hönigschmid und St. Horovitz, Monatsh. *36*, 355 (1915).

[2] O. Hönigschmid, Monatsh. *36*, 51 (1915).

Internationalen Kommission in ihrem Berichte für 1916 auf Grund des Ergebnisses der zitierten Untersuchung auf U = 238·2 korrigiert worden ist.

Von vielen Seiten wird immer wieder die Einheitlichkeit des Urans in Zweifel gezogen und namentlich mit Rücksicht auf die Kompliziertheit des Spektrums der Verdacht geäußert, daß das Uran ein komplexes Element sei, bestehend aus zwei oder mehreren in ihren chemischen Eigenschaften einander sehr nahe stehenden und deshalb auch schwer trennbaren Grundstoffen. Verschiedene Trennungsversuche, die, weil immer negativ verlaufend, vielfach gar nicht publiziert worden sind, gaben nicht den geringsten Anhaltspunkt als Stütze für die vermutete komplexe Natur des Urans.

Tatsächlich ist ja das, was wir als das Element Uran ansehen, ein Gemisch der beiden Isotope U I und U II, von welchen das letztere, da es aus U I durch eine α- und zwei β-Umwandlungen auf dem Wege über UX_1 und UX_2 entstanden ist, ein um 4 Einheiten niedrigeres Atomgewicht besitzen muß als U I. Nun verhalten sich im radioaktiven Gleichgewicht, welches in den Uranerzen ja zuverlässig erreicht ist, die Mengen der Umwandlungsprodukte wie deren Halbwertszeiten und demnach die gleichzeitig vorhandenen Gewichtsmengen der untrennbaren Isotope U I und U II wie 5.10^9 zu 2.10^6, welche Zahlen die Halbwertszeiten der beiden Elemente darstellen. Es wären somit von U II nur zirka $0{\cdot}04\%$ vorhanden, die ohne Einfluß auf das Atomgewicht bleiben müßten.

Alle bisherigen Atomgewichtsbestimmungen des Urans dürften mit Material ein und derselben Provenienz ausgeführt worden sein, nämlich mit solchem aus der Uranfabrik in St. Joachimsthal, welche die dort vorkommende Pechblende verarbeitet oder mit englischem Uran aus der Cornvallis-Pechblende, die im wesentlichen identisch ist mit der von St. Joachimsthal. Diese Pechblenden enthalten als Verunreinigung so ziemlich alle bekannten chemischen Elemente.

Da nun das krystallisierte Uranerz von Morogoro in Deutsch-Ostafrika nahezu frei ist von Verunreinigungen, so war, die Komplexität des Urans vorausgesetzt, die Vermutung, daß es in diesen Erzen eine andere Zusammensetzung besitzen

könnte als in der Pechblende, nicht von vornherein von der Hand zu weisen.

Zur Entscheidung dieser Frage führten wir einige Analysen mit dem aus krystallisiertem Uranerz von Morogoro isolierten Uran aus und das Ergebnis derselben bestätigte den Atomgewichtswert, welchen der eine von uns vor kurzem für Uran aus Pechblende ermittelt. Mit anderen Worten: Uran aus krystallisiertem Erz von Morogoro, dessen Alter sich aus dem Verhältnis »Uranblei« zu Uran zu zirka 800 Millionen Jahren berechnen läßt, besitzt dasselbe Atomgewicht wie das aus der viel jüngeren Pechblende, deren Alter auf Grund einer ähnlichen Berechnung etwa 250 Millionen Jahre betragen dürfte.

Experimenteller Teil.

Zur Herstellung des Analysenmaterials wurde das krystallisierte Uranerz in Salpetersäure gelöst, die Hauptmenge des Bleis durch Schwefelsäure abgeschieden, aus dem Filtrat mit Ammoniak das Uranat gefällt, dieses in Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff zur Entfernung der Schwermetalle behandelt. Das durch Kochen von Schwefelwasserstoff befreite Filtrat wurde mit Ammoncarbonat übersättigt und dadurch neben Eisen und den Erdalkalien die zu zirka 2% vorhandenen seltenen Erden [1]) entfernt. Schließlich wurde nach Zersetzung des gelösten Uran-Ammoniumcarbonats durch Salzsäure mittels Schwefelammon das Uranylsulfid gefällt, gewaschen und mit Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel in das Nitrat verwandelt. Das Nitrat wurde in Platingefäßen

---

[1] In unserer II. Mitteilung über das Atomgewicht des »Uranbleis« (Monatsh. f. Ch. *36*, 355, 1915) führen wir eine von W. Marckwald publizierte Analyse des krystallisierten Uranerzes von Morogoro an, nach welcher das Erz zirka 2·0% CaO enthalten sollte. Wie uns Marckwald privat aufmerksam machte, hat er schon vor Jahren diese Analysen ergänzt und berichtigt, wobei sich zeigte, daß neben sehr wenig Kalk nicht unbeträchtliche Mengen seltener Erden und Thor vorhanden sind. Er gibt in seiner diesbezüglichen Publikation (Jahrbuch für Landwirtschaft, Bd. 38, Ergänzungsband V, p. 424 [1909]) z. B. folgende Analyse:

UO_3	UO_2	PbO	FeO	ThO_2	Erden	CaO	$H_2O + CO_2$	Gangart
45·4	38·2	7·2	0·7	0·4	2·0	0·5	0·8	3·2

unter Benutzung der Platinzentrifuge zehnmal aus Wasser umkrystallisiert und aus der Lösung des reinsten Anteiles mittels Oxalsäure das Oxalat gefällt. Durch Glühen desselben im elektrischen Muffelofen erhielt man ein lockeres Oxyd, welches leicht von Kohle und Brom angegriffen wird.

Alle zu den Analysen verwendeten Reagentien waren eigens hergestellt oder gereinigt. Bezüglich der näheren Details der Darstellung des Uranobromids und seiner Analyse sei auf die schon früher zitierte Mitteilung des einen von uns, betreffend die Revision des Atomgewichtes des Uran, verwiesen.

Ermittelt wurden die beiden Verhältnisse $UBr_4 : 4Ag$ und $UBr_4 : 4AgBr$.

Es wurden wiederum zwei Serien von Analysen ausgeführt, und zwar wurde für die erste derselben das Uranobromid ein zweites Mal im Bromdampf sublimiert und geschmolzen, für die zweite Serie hingegen erfolgte die zweite Sublimation und Schmelzung in reinem Stickstoff. Es konnte wieder beobachtet werden, daß während des Schmelzens in konzentriertem Bromdampf offenbar überschüssiges Brom gelöst wird, denn das Erstarren des Bromids erfolgte unter diesen Versuchsbedingungen immer unter Spratzen. Die Resultate dieser Serie sind auch stets wieder niedriger als die der zweiten, was wahrscheinlich damit zu erklären ist, daß das überschüssig gelöste Brom beim Erstarren nicht vollständig abgegeben wird. Die durch die zweite Analysenserie ermittelten Zahlen werden als die maßgebenden angesehen und geben jedenfalls einen Maximalwert für die zu bestimmende Atomgröße.

Erste Serie.

Verhältnis $UBr_4 : 4Ag$.

Gewicht des geschmolzenen UBr_4 im Vakuum	Gewicht des Ag im Vakuum	$UBr_4 : 4Ag$	Atomgewicht von U Ag = 107·88
4·65837	3·60418	1·29249	238·071
3·99404	3·09028	1·29245	238·055
4·59078	3·55214	1·29240	238·031
4·43275	3·42969	1·29246	238·060
17·67594	13·67629	1·29245	238·054

Verhältnis $UBr_4 : 4AgBr$.

Gewicht des geschmolzenen UBr_4 im Vakuum	Gewicht des AgBr im Vakuum	$UBr_4 : 4AgBr$	Atomgewicht von U Ag = 107·88
4·65837	6·27409	0·74247	238·073
3·99404	5·37994	0·74239	238·011
4·59078	6·18353	0·74242	238·030
4·43275	5·97038	0·74246	238·058
17·67594	23·80794	0·74243	238·043

Als Mittel dieser Analysen ergibt sich $U = 238{\cdot}043 \pm 0{\cdot}018$, welcher Wert für das Atomgewicht des Urans aus den oben angeführten Gründen offenbar zu niedrig ist.

Zweite Serie.

Verhältnis $UBr_4 : 4Ag$.

Gewicht des geschmolzenen UBr_4 im Vakuum	Gewicht des Ag im Vakuum	$UBr_4 : 4Ag$	Atomgewicht von U Ag = 107·88
5·28043	4·08466	1·29275	238·183
5·36124	4.14755	1·29263	238·130
5·90561	4·56818	1·29277	238·192
3·14043	2·42929	1·29273	238·177
4·40377	3·40682	1·29263	238·133
24·09148	18·63650	1·29270	238·163

Verhältnis $UBr_4 : 4AgBr$.

Gewicht des geschmolzenen UBr_4 im Vakuum	Gewicht des Ag im Vakuum	$UBr_4 : 4Ag$	Atomgewicht von U Ag = 107·88
5·28043	7·11092	0·74258	238·150
5·36124	7·22023	0·74253	238·113
5·90561	7·95237	0·74262	238·182
3·14043	4·22884	0·74262	238·181
4·40377	5·93036	0·74258	238·151
24·09148	32·44272	0·74258	238·155

Als Mittel dieser zehn Bestimmungen ergibt sich das Atomgewicht des Urans aus krystallisiertem Uranerz zu $U = 238 \cdot 159 \pm 0 \cdot 023$.

Dieser Wert weicht nur innerhalb des Versuchsfehlers von der Zahl $U = 238 \cdot 175$ ab, welche der eine von uns für das Atomgewicht des Urans ermittelt hat.

Zusammenfassung.

Es wurde das Atomgewicht des aus dem reinen krystallisierten Uranerz von Morogoro (Deutsch-Ostafrika) isolierten Urans bestimmt, da bisher zur Ermittlung dieser Konstante wohl ausschließlich die aus der viel jüngeren Pechblende, die stets viele Verunreinigungen enthält, gewonnenen Uranpräparate verwendet worden waren.

Analysiert wurde das Uranobromid, dessen Darstellung und Analyse schon in einer früheren Mitteilung des einen von uns ausführlich beschrieben worden ist.

Bei zehn Analysen der definitiven Serie verbrauchten 24·09148 *g* UBr_4 zur Ausfällung des Halogens 18·63650 *g* Ag und ergaben dabei 32·44272 *g* AgBr. Daraus berechnet sich das Atomgewicht des Urans zu $U = 238 \cdot 159 \pm 0 \cdot 023$, wenn für Silber und Brom die respektiven Atomgewichte $Ag = 107 \cdot 88$ und $Br = 79 \cdot 916$ angenommen werden. Dieser Wert stimmt mit dem für das Uran aus Pechblende von St. Joachimsthal früher ermittelten Atomgewicht $U = 238 \cdot 175$ innerhalb der Versuchsfehlergrenze vollkommen überein.

GENERAL LIBRARY
FEB 9 1920
UNIV. OF MICH.

Kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

37. Band, 4. und 5. Heft

(Mit 1 Textfigur)

(Ausgegeben am 30. Mai 1916)

Wien, 1916

Aus der kaiserlich-königlichen Hof- und Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder
k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler
Buchhändler der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

Inhalt

Seite

Skrabal A. und **Hohlbaum R.,** Zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen. Nr. 11. Die Kinetik der Jodatbildung aus Hypojodit bei geringer Jodidkonzentration 191

Grün A., Über einige Komplexverbindungen der Zuckeralkohole . . . 205

Wegscheider R., Leitfähigkeitsmessungen an organischen Säuren . . . 219

— Über die stufenweise Dissoziation zweibasischer Säuren (III. Mitteilung) 251

— Über die elektrolytische Dissoziation dreibasischer Säuren und ihrer Estersäuren 261

— und **Späth E.,** Über Abkömmlinge (insbesondere Ester und Acetylprodukte) der Opiansäure, Brom- und Nitroopiansäure. (Mit 1 Textfigur) 277

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

Hönigschmid O. und **Horovitz St.,** Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 86. Revision des Atomgewichtes des Thoriums. Analyse des Thoriumbromids.

— und **Horovitz St.,** Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 87. Zur Kenntnis des Atomgewichtes des Ioniums.

Kremann R., Über die Energieänderung binärer Systeme. VIII. Mitteilung. Über den Zusammenhang der Mischungswärmen und Dampfdruckkurven binärer Systeme. (Mit 4 Textfiguren.)

Knöpfer G., Über die Einwirkung von Hydrazin und Azinen auf Chloral- und Bromalhydrat.

Meyer St., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 88. Die Lebensdauer des Ioniums und einige Folgerungen aus der Bestimmung dieser Konstante.

Kragen S., Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Cadmiums mit Pyridin.

Herzig J. und **Wenzel F.,** Versuche zur Darstellung von Methylisobutyl- und Dimethylisobutylphloroglucin.

Herzig J. und **Wenzel F.,** Über Tetra- und Pentamethylorcin. (II. Mitteilung.)

Grün A., Zur Kenntnis der komplexen Borate (experimentell bearbeitet von H. Nossowitsch).

Zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen[1]

Nr. 11

Die Kinetik der Jodatbildung aus Hypojodit bei geringer Jodidkonzentration

Von

Anton Skrabal und Richard Hohlbaum

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Karl-Franzens-Universität zu Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Jänner 1916)

Wie früher gezeigt wurde, erfolgt die Jodatbildung in Hypojoditlaugen innerhalb eines begrenzten Konzentrationsbereiches ziemlich genau nach dem Zeitgesetze

$$\frac{-d[\mathrm{JOH}]}{d\vartheta} = \frac{3\,d[\mathrm{JO_3'}]}{d\vartheta} = K_1 \frac{[\mathrm{J'}]}{[\mathrm{OH'}]}[\mathrm{JOH}]^2, \qquad (1)$$

und zwar immer dann, wenn die Konzentrationsverhältnisse derart liegen, daß sich das Jod-Hypojoditgleichgewicht

$$\mathrm{JOH} + \mathrm{J'} \rightleftarrows \mathrm{J_2} + \mathrm{OH'}$$

von der Hypojoditseite her rasch und in demselben Maße von neuem einstellt, als es durch die relativ langsam verlaufende Jodatbildung nach

$$3\,\mathrm{JOH} + 3\,\mathrm{OH'} \rightarrow 2\,\mathrm{J'} + \mathrm{JO_3'} + 3\,\mathrm{H_2O}$$

gestört wird.

---

[1] Vgl. A. Skrabal und Mitarbeiter, Monatshefte für Chemie, *28* (1907), 319; *30* (1909), 51; *32* (1911), 167, 185 und 815; *33* (1912), 99; *35* (1914), 697 und 1157; *36* (1915), 211 und 237.

Alsdann erhebt sich die Frage nach der Form des Zeitgesetzes der Jodatbildung für jene Hypojoditlaugen, in welchen die Geschwindigkeit der Einstellung des Jod-Hypojoditgleichgewichtes nach $JOH \rightarrow J_2$ gering ist und gegenüber der Geschwindigkeit des Vorganges $JOH \rightarrow JO_3'$ mehr oder weniger zurückbleibt. Für eine geringe Geschwindigkeit von $JOH \rightarrow J_2$ sind die voraussichtlichen Bedingungen kleine Konzentrationen von Hypojodit, Jodion und Wasserstoffion, beziehungsweise hohe Hydroxylionkonzentration, und die bisher mit stark alkalischen und jodidarmen Hypojoditlaugen angestellten Messungen[1] lassen für diese Bedingungen folgendes Zeitgesetz mit Wahrscheinlichkeit voraussehen:

$$\frac{-d[JOH]}{d\vartheta} = \frac{3\,d[JO_3']}{d\vartheta} = \frac{K_2}{[OH']}[JOH]^2. \qquad (2)$$

Die von uns im folgenden angestellten Zeitversuche mit Hypojoditlaugen, deren Jodidkonzentration mit Hilfe eines einfachen Kunstgriffes konstant und außerordentlich klein gehalten wurde, haben nun tatsächlich zu dem erwarteten Ergebnis geführt und das Zeitgesetz (2) experimentell bestätigt. Der erwähnte Kunstgriff bestand darin, daß die Reaktion der Jodatbildung aus Hypojodit bei Gegenwart von Silberoxyd als Bodenkörper vor sich gehen gelassen wurde. Letzteres setzt sich mit dem vorhandenen und dem im Verlaufe der Jodatbildung entstehenden Jodid unter Ausfällung von Silberjodid um, so daß in der Lösung folgende Gleichgewichtskonzentrationen herrschen:

$$[Ag^{\cdot}][J'] = 10^{-16},$$
$$[Ag^{\cdot}][OH'] = 2\times 10^{-8},$$

wo 10^{-16}, beziehungsweise 2×10^{-8} die Löslichkeitsprodukte[2] von AgJ, beziehungsweise AgOH für die Versuchstemperatur (25°) bedeuten.

---

[1] Vgl. insbesondere die Mitteilungen Nr. 1, 3 und 5.

[2] Siehe H. M. Goodwin, Zeitschr. physik. Chemie, *13* (1894), 577; A. Thiel, Zeitschr. anorgan. Chemie, *24* (1900), 1; A. A. Noyes und D. A. Kohr, Zeitschr. physik. Chemie, *42* (1903), 336; und W. Böttger, Zeitschr. physik. Chemie, *46* (1903), 521.

Die Division der beiden Bedingungen ergibt

$$[J'] = 5 \times 10^{-9} [OH'],$$

woraus folgt, daß selbst in Lösungen, deren Laugentiter sehr stark ist, die Jodionkonzentration außerordentlich klein und bei konstantem [OH'] auch konstant ist. Damit in den Reaktionsgemischen diese Gleichgewichtskonzentrationen herrschten, mußte der Niederschlag in Bewegung und Schwebe erhalten werden, was bei der hohen Dichte desselben nur durch sehr kräftige mechanische Durchrührung erreicht werden konnte.

Zwecks Herstellung der Reaktionsgemische wurde die betreffende Natronlauge bestimmten Gehaltes mit der entsprechenden und hinreichenden Menge Silbernitratlösung versetzt und in diese Suspension bei verdünnten Hypojoditlaugen Jodwasser, bei konzentrierteren feingepulvertes Jod eingetragen und letzteres durch kräftiges Umschwenken rasch zur Auflösung gebracht. Die am Kopf der folgenden Zeitversuche stehenden Angaben bedeuten die nach diesem Verfahren angewandten Mengen der Ausgangsmaterialien NaOH, $AgNO_3$ und J_2, ausgedrückt in Grammformelgewichten pro Liter des schließlichen Reaktionsgemisches.

Zur Analyse wurden dem Reaktionsgemische mit Hilfe einer Pipette oder eines Hebers Proben entnommen und letztere in eine gemessene Menge überschüssiger arseniger Säure (in Natriumbicarbonat gelöst) einfließen gelassen (Zeitablesung). Hernach erfolgte sofort ein Zusatz von Natriumbicarbonat — bei weniger alkalischen Reaktionsgemischen — oder von Mononatriumphosphat in entsprechender Menge — bei stark alkalischen Reaktionsgemischen — und schließlich eine Zugabe von Jodkalium, welche mehr als hinreichend war, um alles Silber in Jodsilber überzuführen. Unter Zugabe von Stärkelösung wurde sodann der Überschuß an arseniger Säure mit Jodlösung zurückgemessen.

Die Reaktionstemperatur war 25°. Die Zeit ϑ ist in Minuten angegeben und für die erste Probeentnahme wurde $\vartheta = 0$ gesetzt. Die Geschwindigkeitskoeffizienten k_2 der zweiten Ordnung wurden wieder nach der »Schrittformel« (Mitteilung 8)

berechnet. Die Hydroxylionkonzentration wurde als konstant angenommen.

Die folgenden Parallelversuche geben Aufschluß über den Einfluß der durch Silberoxyd als Bodenkörper weitgehend verringerten Jodionkonzentration.

I. Versuchsreihe.

Die laufende Hypojoditkonzentration c ist in Kubikzentimetern 0·01 norm. Lösung pro 500 cm^3 Reaktionsgemisch angegeben.

1. Versuch.

$$0{\cdot}014\ NaOH + 0{\cdot}004\ AgNO_3 + 0{\cdot}001\ J_2$$

ϑ	0	11	43	130	258
c	8·13	7·23	5·41	3·40	2·10
$10^4 k_2$	—	13·9	14·5	12·6	14·2

$$k_2 = 1{\cdot}38 \times 10^{-3}$$

2. Versuch.

$$0{\cdot}01\ NaOH + 0{\cdot}001\ J_2$$

ϑ	0	11	44	107
c	10·14	9·48	7·91	3·29
$10^4 k_2$	—	6·24	6·35	6·00

$$k_2 = 0{\cdot}62 \times 10^{-3}$$

Zu diesen Versuchen ist folgendes zu bemerken. Zur Mischzeit soll die Konzentration an bleichendem Jod entsprechend der gewählten Einheit $c = 100$ sein. Rechnet man aber auf Grund der gefundenen Konstanten und der zwischen dem Vermischen und der ersten Probeentnahme verstrichenen Zeit auf diese Konzentration zurück, so findet man einen sehr viel kleineren Wert. Die theoretische Erklärung für diese Erscheinung wurde in Mitteilung 7 gegeben.[1] Zufolge der Kleinheit von $[OH']$ und $[J_2]$ ist die Geschwindigkeit, mit welcher Jod verbraucht wird, gering, und die zu dem beständigeren

[1] Monatshefte für Chemie, *35* (1914), 697, insbesondere 702 ff.

Reaktionsprodukt führende Reaktion $J_2 \rightarrow JO_3'$ gewinnt gegenüber der Reaktion $J_2 \rightarrow JOH$ die Oberhand. Aus den Zeitgesetzen der Reaktion $J_2 \rightarrow JO_3'$ (Mitteilung 5 und 8) berechnen sich aber für $d[JO_3']/d\vartheta$ unter obigen Bedingungen sehr hohe Beträge. Der Hauptteil des Jods geht daher direkt in Jodat und nur ein kleinerer Bruchteil in Hypojodit über. Damit im Einklange zeigen die folgenden Versuche mit höheren Alkalikonzentrationen einen sehr viel größeren Anfangswert der Hypoditkonzentration.

II. Versuchsreihe.

c in Kubikzentimetern 0·01 norm. Lösung pro 500 cm^3 Reaktionsgemisch.

3. Versuch.

$$0{\cdot}104\ NaOH + 0{\cdot}004\ AgNO_3 + 0{\cdot}001\ J_2$$

ϑ	0	20	57	80	362
c	57·83	46·21	32·27	27·37	10·18
$10^4 k_2$	—	2·18	2·53	2·41	2·19

$$k_2 = 2{\cdot}33 \times 10^{-4}$$

4. Versuch.

$$0{\cdot}1\ NaOH + 0{\cdot}01\ J_2$$

ϑ	0	55	214	268
c	74·02	52·25	28·15	21·60
$10^4 k_2$	—	1·02	1·03	(1·99) [1]

$$k_2 = 1{\cdot}03 \times 10^{-4}$$

III. Versuchsreihe.

c in Kubikzentimetern 0·01 norm. Lösung pro 100 cm^3 Reaktionsgemisch.

5. Versuch.

$$2{\cdot}02\ NaOH + 0{\cdot}02\ AgNO_3 + 0{\cdot}005\ J_2$$

ϑ	0	35	68	193	273
c	48·67	37·46	30·83	18·21	14·63
$10^4 k_2$	—	1·76	1·74	1·80	1·68

$$k_2 = 1{\cdot}74 \times 10^{-4}$$

[1] Die eingeklammerten Werte wurden als anscheinend fehlerhaft bei der Berechnung des Mittelwertes nicht berücksichtigt.

6. Versuch.

$$2\,NaOH + 0{\cdot}005\,J_2$$

ϑ	0	120	250	402	1358
c	20·71	14·69	11·25	8·79	3·50
$10^4 k_2$	—	1·65	1·60	1·64	(1·80)

$$k_2 = 1{\cdot}63 \times 10^{-4}$$

Die Zeitversuche zeigen, daß von einer bestimmten Jodionkonzentration, welche je nach der Alkalinität verschieden ist, angefangen, die Geschwindigkeit durch eine weitere Erniedrigung der Jodionkonzentration nicht mehr verändert wird. Würde in unseren Reaktionsgemischen das Zeitgesetz (1) auch nur annähernde Gültigkeit besitzen, so müßte bei den Versuchen mit Silberoxyd die Geschwindigkeit durchschnittlich 10^{10}mal so klein sein als bei den ohne Silberoxyd. Tatsächlich ist mit der Hinzufügung von Silberoxyd als Bodenkörper sogar eine Erhöhung der Geschwindigkeit verbunden, doch ist letztere derart geringfügig, daß sie nahe an die Fehlergrenze heranreicht und daher keine weitergehenden Schlüsse gestattet. Zusammenfassend wird man sagen können, daß bei entsprechend großen Hydroxylionkonzentrationen und entsprechend kleinen Jodionkonzentrationen die Geschwindigkeit der Jodatbildung in Hypojoditlösungen von der Jodionkonzentration unabhängig ist.

Die folgende Versuchsreihe gilt dem Einfluß der Alkalinität und der »Elektrolytwirkung«. Einheit der Hypojoditkonzentration ist 1 cm^3 0·01norm. Lösung pro 100 cm^3 Reaktionslösung.

7. Versuch.

$$0{\cdot}12\,NaOH + 0{\cdot}02\,AgNO_3 + 0{\cdot}2\,NaNO_3 + 0{\cdot}005\,J_2$$

$$[E]^1 = 0{\cdot}22\,(NaNO_3) + 0{\cdot}1\,(NaOH) = 0{\cdot}32$$

ϑ	0	21	41	85	294
c	44·58	25·57	18·05	11·08	3·12
$10^4 k_2$	—	7·94	8·14	7·92	(10·53)

$$k_2 = 8{\cdot}00 \times 10^{-4}$$

[1] Elektrolytkonzentration.

8. Versuch.

$$0{\cdot}12\ NaOH + 0{\cdot}02\ AgNO_3 + 3{\cdot}2\ NaNO_3 + 0{\cdot}005\ J_2$$

$$[E] = 3{\cdot}22\ (NaNO_3) + 0{\cdot}1\ (NaOH) = 3{\cdot}32$$

ϑ	0	16	29	49	141
c	34·84	19·51	13·45	9·56	3·82
$10^4 k_2$	—	14·1	17·8	15·1	17·1

$$k_2 = 16{\cdot}0 \times 10^{-4}$$

9. Versuch.

$$0{\cdot}32\ NaOH + 0{\cdot}02\ AgNO_3 + 3\ NaNO_3 + 0{\cdot}005\ J_2$$

$$[E] = 3{\cdot}02\ (NaNO_3) + 0{\cdot}3\ (NaOH) = 3{\cdot}32$$

ϑ	0	19	32	45	67
c	43·25	26·25	20·58	16·95	13·15
$10^4 k_2$	—	7·88	8·08	8·00	7·75

$$k_2 = 7{\cdot}93 \times 10^{-4}$$

10. Versuch.

$$0{\cdot}62\ NaOH + 0{\cdot}02\ AgNO_3 + 2{\cdot}7\ NaNO_3 + 0{\cdot}005\ J_2$$

$$[E] = 2{\cdot}72\ (NaNO_3) + 0{\cdot}6\ (NaOH) = 3{\cdot}32$$

ϑ	0	25	40	63	279
c	32·48	24·13	20·95	17·36	6·68
$10^4 k_2$	—	4·26	4·19	4·29	4·26

$$k_2 = 4{\cdot}25 \times 10^{-4}$$

Ein Vergleich der Konstanten von 7 und 8 lehrt, daß Elektrolyte beschleunigen. Die Beschleunigung ist nur zum Teil auf die Zurückdrängung der Dissoziation der Natronlauge durch die Massenwirkung des Natriumions zurückzuführen. Zu einem anderen Teil entspricht die Elektrolytwirkung offenbar einer Veränderung des Mediums und allen ihren möglichen Folgen.

Ferner zeigt der Vergleich der Versuche 8, 9 und 10, daß bei konstanter Elektrolytkonzentration die Geschwindigkeit dem Laugentiter ungefähr verkehrt proportional ist.

Die Antibasie zwischen Geschwindigkeit und Alkalinität geht auch noch aus nachstehenden Versuchen hervor. Die

Einheit der Hypojoditkonzentation ist dieselbe wie in den vorhergehenden Versuchen.

11. Versuch.

$0 \cdot 12\ NaOH + 0 \cdot 02\ AgNO_3 + 0 \cdot 005\ J_2$

ϑ	0	19	42	55	220
c	55·72	29·94	18·21	14·98	4·66
$10^4 k_2$	—	8·13	9·35	9·11	8·96

$k_2 = 8 \cdot 89 \times 10^{-4}$

12. Versuch.

$0 \cdot 32\ NaOH + 0 \cdot 02\ AgNO_3 + 0 \cdot 005\ J_2$

ϑ	0	28	40	94	264
c	49·16	29·46	25·39	15·28	7·45
$10^4 k_2$	—	4·86	4·54	4·83	4·05

$k_2 = 4 \cdot 57 \times 10^{-4}$

13. Versuch.

$0 \cdot 62\ NaOH + 0 \cdot 02\ AgNO_3 + 0 \cdot 005\ J_2$

ϑ	0	21	32	50	197	278
c	46·41	37·54	33·97	29·42	14·28	11·05
$10^4 k_2$	—	2·43	2·55	2·53	2·45	2·53

$k_2 = 2 \cdot 50 \times 10^{-4}$

Schließlich soll das Zeitgesetz (2) an der Hand aller ohne Natriumnitratzusatz gemachten Zeitversuche überprüft werden. Bei konstanter Hydroxylionkonzentration muß nach (2)

$$k_2[OH'] = K_2 = \text{konstant}$$

sein. Bis auf Versuch 1 können alle Versuche als bei konstanter Alkalinität angestellt gelten. Bei diesem Versuche wird man unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Reaktion erst gegen Ende verfolgt wurde, den Endwert des Alkalititers, d. i. 0·008, verwenden können. Die Konstanten k_2 zweiter Ordnung sind in folgender Übersicht natürlich alle auf dieselbe Konzentrationseinheit, und zwar Mole/Liter umgerechnet.

Versuch	k_2	(NaOH)	k_2(NaOH)	[OH']	k_2[OH']
1	138	0·008	1·10	0·0074	1·01
3	23·3	0·1	(2·33)	0·0838	(1·95)
11	17·8	0·1	1·78	0·0838	1·49
12	9·14	0·3	2·74	0·2406	2·20
13	5·00	0·6	3·00	0·4668	2·34
5	3·48	2	6·96	1·204	4·19

Die Werte k_2(NaOH), wo (NaOH) die »analytische Konzentration« des Natriumhydroxyds bedeutet, zeigen eine wenig gute, die Werte k_2[OH'], wo [OH'] aus Leitfähigkeitsdaten nach Kohlrausch[1] berechnet wurde, eine weit bessere Konstanz. Während k_2 auf das 40fache, [OH'] auf das 160fache des kleinsten Wertes ansteigt, ändert sich das Produkt beider nur um das 4fache. Die geringe Abweichung des K_2 von der Konstanz ist auf die Elektrolytwirkung der Lauge zurückzuführen, welche im Zeitgesetz (2) keine Berücksichtigung findet. Denn wenn man von Versuch 3, dessen Wert aus der Reihe sichtlich herausfällt und allem Anschein nach fehlerhaft ist, absieht, zeigt das K_2 mit zunehmender Laugenkonzentration einen deutlichen und regelmäßigen Anstieg.[2] Für mittlere Konzentrationen von NaOH wird man im Mittel rund setzen können:

$$K_2 = 2 \quad (25°).$$

Die beiden folgenden Versuche gelten der Ermittlung des Temperaturkoeffizienten pro 10° des Zeitgesetzes (2).

Der Versuch 14 korrespondiert den Versuchen 3 und 11. Aus 3 und 14 berechnet sich der Temperaturkoeffizient $\tau_2 = 1·74$.

[1] F. Kohlrausch und L. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898.

[2] Für konstante Elektrolytkonzentration ist auch K_2 besser konstant, was aus den Versuchen 8, 9 und 10 hervorgeht.

14. Versuch (32·5°).

c in Kubikzentimetern 0·01 norm. Lösung pro 500 cm^3 Reaktionslösung.

$$0{\cdot}104\ NaOH + 0{\cdot}004\ AgNO_3 + 0{\cdot}001\ J_2$$

ϑ	0	20	57	182	475
c	41·46	32·11	22·68	11·49	4·67
$10^4 k_2$	—	3·51	3·50	3·43	(4·34)

$$k_2 = 3{\cdot}48 \times 10^{-4}$$

Nun wurde schon erwähnt, daß Versuch 3 fehlerhaft und seine Konstante, wie aus der Übersicht hervorgeht, zu groß gefunden wurde. Rechnet man die Konstante des Versuches 11 auf die Einheit des Versuches 14 um, so wird

$$k_2 = 0{\cdot}2 \times 8{\cdot}89 \times 10^{-4} = 1{\cdot}78 \times 10^{-4}.$$

Aus diesem Wert und der Konstante $k_2 = 3{\cdot}48 \times 10^{-4}$ des Versuches 14 berechnet sich $\tau_2 = 2{\cdot}44$.

15. Versuch (18°).

c in Kubikzentimetern 0·01 norm. Lösung pro 100 cm^3 Reaktionsgemisch.

$$2{\cdot}02\ NaOH + 0{\cdot}02\ AgNO_3 + 0{\cdot}005\ J_2$$

ϑ	0	37	125	252	1166
c	46·40	39·99	31·43	23·15	7·58
$10^4 k_2$	—	0·934	0·774	0·896	0·971

$$k_2 = 8{\cdot}94 \times 10^{-5}$$

Dieser Versuch entspricht dem Versuch 5 bei 25°. Aus den Mittelwerten beider Koeffizienten berechnet sich $\tau_2 = 2{\cdot}59$. Im Mittel ergibt sich für τ_2, auf halbe Einheiten abgerundet:

$$\tau_2 = \mathbf{2{\cdot}5}.$$

Die entsprechenden Größen des Zeitgesetzes (1) sind (vgl. Mitteilung 3, 4 und 6) $K_1 = 87$ (25°) und $\tau_1 = 2 \cdot 1$.

Man könnte nun der Meinung sein, daß sich die beiden Zeitgesetze (1) und (2) einfach superponieren und demgemäß setzen:

$$\frac{-d\,[\mathrm{JOH}]}{d\,\vartheta} = \left\{ K_1 \frac{[\mathrm{J}']}{[\mathrm{OH}']} + \frac{K_2}{[\mathrm{OH}']} \right\} [\mathrm{JOH}]^2. \qquad (3)$$

Eine experimentelle Überprüfung dieser Gleichung lehrt indessen, daß sie den tatsächlichen Verhältnissen keine Rechnung trägt. So wurde z. B. gefunden (vgl. Mitteilung 3), daß für $[\mathrm{J}'] = 0 \cdot 02$ und $[\mathrm{OH}'] = 0 \cdot 03$ das Zeitgesetz (1) sehr genau gilt und demgemäß sollte für diese Konzentrationen in Gleichung (3) das zweite Glied des Klammerausdruckes gegenüber dem ersten verschwindend klein sein. Die Einsetzung der speziellen Werte in Gleichung (3) ergibt hingegen dieselbe Größenordnung für die beiden Glieder des Klammerausdruckes, d. h., daß die nach Gleichung (3) berechnete Geschwindigkeit ungefähr doppelt so groß ist als die experimentell zu beobachtende.

Wir sind daher der Ansicht, daß die Jodatbildung in Hypojoditlaugen nach den beiden Zeitgesetzen (1) und (2) durch das »Reguliergesetz«[1] geregelt ist und daß demgemäß an Stelle der Gleichung (3) die Gleichung

$$\frac{-d\,[\mathrm{JOH}]}{d\,\vartheta} = (1-\alpha)\, K_1 \frac{[\mathrm{J}'][\mathrm{JOH}]^2}{[\mathrm{OH}']} + \alpha\, K_2 \frac{[\mathrm{JOH}]^2}{[\mathrm{OH}']} \qquad (4)$$

zu treten hat, wo α eine Geschwindigkeitsfunktion ist, welche die Jodatbildung nach der Seite kleinerer Geschwindigkeit reguliert.[2] Zwischen den Vorgängen Hypojodit → Jodat einerseits und Jod → Jodat andrerseits besteht alsdann auch hinsichtlich der Erscheinung des »Zeitgesetzwechsels« jene schon in Mitteilung 5 hervorgehobene auffallende Symmetrie.

---

[1] Vgl. Mitteilung 5, p. 894.

[2] D. h., die zu beobachtende, beziehungsweise die nach (4) sich berechnende Geschwindigkeit wird immer kleiner, im äußersten Falle gleich sein der nach Gleichung (3) berechneten Geschwindigkeit.

Die Vorausberechnung der Jodatbildungsgeschwindigkeit in Hypojoditlaugen beliebiger Zusammensetzung muß bis zur Aufdeckung der erforderlichen, in Gleichung (4) steckenden funktionellen Beziehungen vertagt werden. Vorläufig kann man sich zur annähernden Berechnung der in den Mitteilungen 3 und 4 aufgestellten empirischen Geschwindigkeitsgleichungen bedienen.

Die Bedingungen, unter welchen nur Zeitgesetz (1) oder nur Zeitgesetz (2) zu Recht besteht und die bei Aufdeckung dieser Zeitgesetze aufgesucht wurden, entsprechen annähernd den Grenzfällen $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$ der Gleichung (4).

Eine weitere Frage ist die nach dem der Zeitgleichung (2) Genüge leistenden »Reaktionsmechanismus«, beziehungsweise nach den Zwischenstufen, welche im Falle der Gültigkeit des Zeitgesetzes (2) durchlaufen werden.

Aus der Form dieses Zeitgesetzes, aus Gründen der oben erwähnten, zwischen den Reaktionen Jod → Jodat und Hypojodit → Jodat zweifellos bestehenden Symmetrie, aus der Reziprozität der letzteren Reaktionen mit der inversen Reaktion der Einwirkung von Halogenat auf Halogenid[1] und schließlich aus Gründen der Analogie der Reaktion $JOH \rightarrow JO_3'$ mit den entsprechenden Reaktionen der Hypochlorite und Hypobromite[2] geht mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß die Jodatbildung über Jodit, also über trivalentes Jod als Zwischenstufe erfolgt.[3]

Dahingestellt bleibt es, ob die Bildung dieser Zwischenstufe oder die ihr folgende Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Des weiteren wäre noch die Bedeutung des Auftretens der Hydroxylionkonzentration im Nenner des Zeitgesetzes (2) aufzuklären. Das vorliegende experimentelle Material scheint uns zur Erörterung aller dieser Fragen noch nicht genügend zu sein.

---

[1] Siehe die Mitteilungen 5, 8 und 9. Hier auch alle Literatur.

[2] Die Zwischenbildung von Chlorit, beziehungsweise Bromit bei diesen Reaktionen wurde vor kurzem von P. Dolch (Dissertation, Dresden) und J. Clarens (Dissertation, Toulouse) erörtert und experimentell untersucht.

[3] Vgl. auch E. Brunner, Zeitschr. f. physik. Chemie, *56* (1906), 321.

Zusammenfassung.

Es wurde die Geschwindigkeit der Jodatbildung in Hypojoditlaugen bei kleiner Jodionkonzentration gemessen und gefunden, daß dieselbe von letzterer unabhängig und der zweiten Potenz der Hypojoditkonzentration direkt und der Hydroxylionkonzentration verkehrt proportional ist. Elektrolyte beschleunigen den Vorgang. Die Geschwindigkeitskonstante und der Temperaturkoeffizient wurden ermittelt.

Über einige Komplexverbindungen der Zuckeralkohole

Von

Adolf Grün

Experimentell bearbeitet mit I. Husmann und H. Nossowitsch

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Februar 1916)

Die mehrwertigen Alkohole besitzen die Fähigkeit, sich an Metalloxyde und Salze unter Bildung von Komplexverbindungen zu addieren. Solche Additionsverbindungen sind von 1, 2-Glykolen, von Glycerin, Erythrit, Mannit, Sorbit, Dulcit, den hydroaromatischen Verbindungen Quercit und Inosit sowie von derivierten Polyalkoholen, fast allen Zuckerarten, beschrieben.

Von den zahlreichen Vertretern dieser Verbindungsklassen sind nur die Additionsverbindungen der zweiwertigen Alkohole und solche des dreiwertigen Glycerins konstitutionell aufgeklärt.

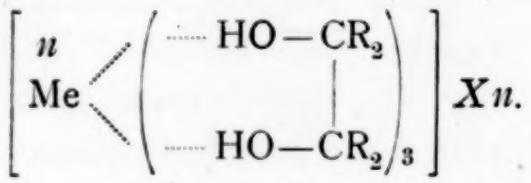
Wie ich gemeinschaftlich mit Bockisch[1] und Boedecker[2] zeigte, sind die zweiwertigen Alkohole auch koordinativ zweiwertig, d. h. jede Hydroxylgruppe besitzt die Fähigkeit, eine Nebenvalenz an einem Metallatom abzusättigen, so daß sich entsprechend der maximalen Koordinationszahl 6, bis zu 3 Moleküle Glykol mit einem Salzmolekül zu einer Verbindung höherer Ordnung vereinigen können. Ein solches Komplex-

---

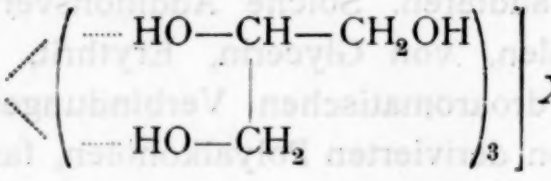
[1] Berichte, *41*, 3465 (1908).

[2] Berichte, *43*, 1051 (1910).

salz besteht aus einem Tri-Glykol-Metallkation und den betreffenden Säureradikalen, es entspricht dem allgemeinen Formelschema:



Während demnach die Konstitutionsverhältnisse der Komplexsalze zweiwertiger Alkohole infolge ihrer Einfachheit völlig aufgeklärt sind, zeigen sich bei den Additionsverbindungen des Glycerins bereits Komplikationen, welche die Klarlegung erschweren. Trotzdem das Glycerin drei Hydroxylgruppen enthält, die fast in jeder Beziehung gleich reaktionsfähig sind, ist es koordinativ höchstens zweiwertig, d. h. nur zwei Hydroxylgruppen vermögen Nebenvalenzen zu betätigen. Die reinen Glycerinmetallkomplexsalze (Glycerinate) enthalten daher wenigstens 3 Moleküle Glycerin an ein Metallatom gebunden und entsprechen konstitutionell dem allgemeinen Formelschema:[1]



Es wurden aber auch einige Abweichungen von diesem Haupttypus gefunden: z. B. addiert Calciumnitrat 4 Moleküle Glycerin, Strontiumchlorid 7, Strontiumnitrat sogar 8 Moleküle.[2] Ob in diesen Verbindungen einzelne Glycerinmoleküle nur je eine Koordinationsstelle besetzen oder ob sie polymere Glycerinmoleküle enthalten, die wie die Monomeren koordinativ zweiwertig sind, ist nicht entschieden.

Ist schon der Koordinationswert des Glycerins in einigen Fällen zweifelhaft und daher die Konstitution der betreffenden Glycerinate nicht aufgeklärt, so liegen die Verhältnisse bei den höheren Polyalkoholen bis zu den Hexiten völlig im Dunkeln.

---

[1] Grün und Bockisch, Berichte, *41*, 3468 (1908).

[2] Grün und Husmann, Berichte, *43*, 1292 (1910).

Ebensowenig gestatten die zahlreichen Repräsentanten der Metall- und Metallsalzverbindungen aus allen Klassen der Zuckergruppe irgendwelche einheitliche, zusammenfassende Vorstellung über den Bau dieser Körper abzuleiten.

Bevor an diese Aufgabe herangetreten werden kann, die besonders im Hinblick auf die Saccharate von größtem Interesse ist, ist es nötig, zunächst überhaupt erst den Koordinationswert der Zuckeralkohole (Tetrite, Pentite, Hexite) festzustellen.

Für den Koordinationswert eines mehrwertigen Alkohols dürften hauptsächlich drei Faktoren in Betracht kommen:

die Zahl der Hydroxylgruppen,
die Stellung derselben,
ihre Lagerung im Raume.

In dieser Beziehung läßt sich nach den Beobachtungen an Glykolen und Glycerin voraussehen, daß Verbindungen mit benachbarten Hydroxylgruppen besonders reaktionsfähig sind und stabile Komplexe geben. Es läßt sich aber nicht absehen, ob in Verbindungen mit zwei oder mehreren Paaren von benachbarten Hydroxylgruppen jedes Hydroxylpaar an das gleiche Metallatom addiert werden kann.

In dieser Beziehung dürfte sowohl die Form der Kohlenstoffkette in Betracht kommen als auch im speziellen die Konfiguration des Moleküls, die Richtung der Hydroxylgruppen.

Es ist nicht möglich, aus dem vorliegenden Material an Komplexverbindungen irgendwelche Schlüsse auf den Einfluß der genannten Faktoren auf den Koordinationswert der höheren Polyalkohole zu ziehen, zu diesem Zwecke bedarf es noch systematischer Untersuchungen.

Zur Untersuchung der Polyalkohole auf ihre Fähigkeit zur Komplexbildung schienen nun die Erdalkalien besonders geeignet. Sie zeigen eine ausgesprochene Tendenz zur Anlagerung, geben schon mit Glycerin krystallisierte, genügend stabile Verbindungen, sie sind farblos, was die Bestimmung der optischen Aktivität erleichtert. Es kommt auch in Betracht, daß die Erdalkalihydroxyde die Fähigkeit mit Zucker Saccharate zu bilden, am ausgeprägtesten zeigen.

In der Literatur finden sich auch bereits einige Angaben über Erdalkali-Mannitverbindungen, sie sind jedoch ungenau und stimmen untereinander wenig überein.

Hirzel[1] beschrieb einen »Mannitkalk«, $3\,CaO.4\,C_6H_{14}O_6$, dem aber nach Ubaldini[2] die Formel $CaO.C_6H_{14}O_6+2\,H_2O$ zukommt, und eine Barytverbindung $BaO.2\,C_6H_{14}O_6$. Ferner wird eine Strontianitverbindung von dem einen[2] als $SrO.2\,C_6H_{14}O_6$, vom anderen als $SrO.4\,C_6H_{14}O_6$ beschrieben.[1] Aus diesen Angaben läßt sich nicht einmal feststellen, ob Additions- oder Substitutionsverbindungen vorliegen.

(Nachdem die Zucker mit den Erdalkalien in dem einen wie im anderen Sinne reagieren können, muß auch in Betracht gezogen werden, daß bei der Einwirkung eines Erdalkalihydroxyds oder Oxyds auf ein Saccharid unter geeigneten Bedingungen an einer Hydroxylgruppe Substitution durch Metall erfolgen kann und zugleich andere Hydroxyle koordinativ gebunden werden, so daß innere Metallkomplexe entstehen können.)

Es kommt folglich zunächst darauf an, die Existenz reiner Additionsverbindungen der Zuckeralkohole mit Erdalkalihydroxyden überhaupt erst sicherzustellen und den Haupttypus dieser Verbindungen zu bestimmen.

Im Anschluß an die Glycerinate wurde eine Verbindung eines vierwertigen Alkohols, des Erythrits, dargestellt und hierauf unter vorläufiger Übergehung der Pentite einige Verbindungen von sechswertigen Alkoholen, des Mannits und Dulcits.

Tri-Erythrit-Bariumhydroxyd.

In die konzentrierte Lösung von 6 *g* Erythrit werden 3 *g* Bariumhydroxyd (d. i. 1 Molekül auf 6 Moleküle Erythrit) eingeführt. Das Hydroxyd löst sich anfangs nur teilweise, beim Konzentrieren der Mischung durch Stehen über Schwefelsäure geht jedoch fast alles in Lösung.

Nach weiterem 15 Stunden langen Einengen über Phosphorpentoxyd wird filtriert und die Lösung mit Aceton ver-

[1] Hirzel, Annalen, *131*, 50.

[2] Ubaldini, Annales chim. (3), *57*, 213.

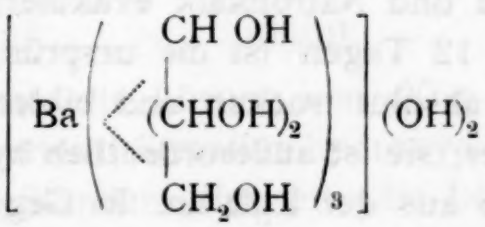
setzt. Beim Umrühren fällt ein dünnflüssiges Öl aus, das nach dem Abdekantieren der überstehenden Flüssigkeit über Phosphorpentoxyd evakuiert wird. Die Substanz gibt hierbei Wasser und Aceton ab, wird dickflüssiger und schließlich fest. Man erhält die Verbindung trocken in Form einer gelbstichig-weißen Masse von wachsartiger Konsistenz, bei längerem Lagern oder Verreiben mit absolutem Alkohol als mikrokrystallinisches Pulver; sie löst sich spielend in Wasser, in Methyl- oder Äthylalkohol gar nicht. Die wässerige Lösung reagiert stark alkalisch. Die Verbindung ist hygroskopisch und nimmt an der Luft rasch CO_2 auf. Beim Erhitzen entzündet sie sich, ein Teil brennt langsam ab, während der Rest verpufft.

0·2275 *g* Substanz gaben 0·0983 *g* $BaSO_4$.
0·3325 *g* » verbrauchten 11·30 *cm*³ $^{n}/_{10}$ H_2SO_4.
0·1635 *g* » gaben 0·1577 *g* CO_2 und 0·0876 *g* H_2O.

$C_{12}H_{32}O_{14}Ba$ Molekulargewicht = 537·65

	Ba	OH	C	H
Berechnet	25·55%	6·32%	26·78%	5·98%
Gefunden	25·45	5·78	26·30	5·95

Die Analyse zeigt, daß das Bariumhydroxyd **3** Moleküle Erythrit addiert. Es ist daher anzunehmen, daß nur je zwei Hydroxylgruppen eines Erythritmoleküls Nebenvalenzen am Bariumatom absättigen und die Verbindung konstitutionell folgendem Formelbild



entspricht.

Es zeigt sich somit, daß in bezug auf Additionsreaktionen die zwei-, drei- und vierwertigen Alkohole mit benachbarten Hydroxylgruppen gleichwertig sind. Ihr Koordinationswert ist (wenn man von den durch Polymerieerscheinungen bedingten Anomalien absieht) doppelt so groß wie der eines einwertigen Alkohols.

Di-Mannit-Bariumhydroxyd

$$Ba(OH)_2 + 2\,(CHOH)_4 + 8\,H_2O.$$

Diese Verbindung bildet sich leicht beim Vereinigen der wässerigen Lösungen ihrer Komponenten. Es ist nur mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, sie in reiner Form abzuscheiden.

Nachdem verschiedene Versuche gezeigt hatten, daß sich Bariumhydroxyd tatsächlich mit höchstens 2 Molekülen Mannit vereinigt, wurden gute Resultate nach folgendem Verfahren erzielt:

6 *g* krystallisiertes Bariumhydroxyd wurden in der nötigen Menge Wasser gelöst und in diese Lösung 8 *g* Mannit eingetragen. Der Mannit löst sich vollkommen auf, nach zwölfstündigem Stehen krystallisiert aber der größte Teil des Überschusses wieder aus. Aus dem Filtrat kann die komplexe Verbindung direkt in analysenreiner Form gefällt werden. Mannit ist zwar in Aceton unlöslich, aber aus wässeriger Lösung fällt Aceton, wie einige angestellte Versuche ergaben, den Mannit erst nach längerem Stehen, während sich die Additionsverbindung sofort nach Einrühren von Aceton in ihre wässerige Lösung ausscheidet. Die Menge des zugesetzten Acetons kann dabei innerhalb weiter Grenzen variieren.

Die Fällung wird momentan abgesaugt und zur Entfernung des anhaftenden Acetons und der Feuchtigkeit über Phosphorpentoxyd und Natronkalk evakuiert.

Nach 10 bis 12 Tagen ist die ursprünglich zähe, halbfeste Verbindung absolut trocken und bildet ein weißes, krystallinisches Pulver; sie ist außerordentlich hygroskopisch und zieht Kohlensäure aus der Luft an. In Gegenwart von überschüssigem Mannit ist sie in Wasser ohne Zersetzung löslich, in sämtlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Es gelang nicht, die Substanz umzukrystallisieren, da sich ihre wässerigen Lösungen alsbald zersetzen, die Analysen zeigen jedoch, daß durch die Fällung unzweifelhaft eine Verbindung von Bariumhydroxyd und Mannit im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 2 erhalten wird.

Die Analyse der wasserhaltigen Substanz ergab:

0·1240 *g* Substanz gaben 0·0428 *g* $BaSO_4$.
0·2175 *g* » » 0·0746 *g* $BaSO_4$.
0·1568 *g* » » 0·1207 *g* CO_2 und 0·0936 *g* H_2O.
0·2072 *g* » » 0·1620 *g* CO_2 » 0·1262 *g* H_2O.

$C_{12}H_{46}O_{22}Ba$ (Molekulargewicht = 679·4)

	Berechnet	Gefunden	
Ba.....	20·23%	20·31%	20·19%
C	21·19	21·00	21·32
Gesamt-H ...	6·77	6·69	6·82
Mannit-H	4·46	4·27	—
H_2O	21·20	21·20	—

Analyse der wasserfreien Verbindung:

0·3068 *g* Substanz gaben 0·1337 *g* $BaSO_4$.
0·2056 *g* » verbrauchten 7·8 cm^3 $^1/_{10}$norm. H_2SO_4.
0·2676 *g* » gaben 0·2602 *g* CO_2 und 0·1355 *g* H_2O.

$C_{12}H_{30}O_{14}Ba$ (Molekulargewicht = 535·4)

	Ba	OH	C	H
Berechnet ...	25·66%	6·34%	26·89%	5·64%
Gefunden	25·68	6·55	26·51	5·62

Di-Mannit-Strontiumhydroxyd

$$Sr(OH)_2 + 2\,(CHOH)_4 + 8\,H_2O.$$
($(CHOH)_4$ = CH_2OH–$(CHOH)_2$–CH_2OH)

Eine konzentrierte Lösung von 20 *g* Mannit wurde mit 10 *g* feingepulvertem Strontiumhydroxyd (molekulares Verhältnis 3 : 1) 2 Stunden digeriert, die Lösung nach zwölfstündigem Stehen abfiltriert und mit dem halben Volumen an Aceton gefällt. Die Isolierung erfolgte in der oben beschriebenen Weise und ergab eine weiße, mikrokrystallinische Substanz, die an der Luft unter Aufnahme von Wasser und Kohlendioxyd zu einer sirupösen Masse zerfließt und auch in jeder anderen Beziehung dasselbe Verhalten wie die analoge Bariumverbindung zeigte.

Analyse:

0·3126 *g* Substanz gaben 0·0926 *g* $SrSO_4$.
0·2670 *g* » » 0·2248 *g* CO_2 und 0·1700 *g* H_2O.
0·2182 *g* » » 0·1822 *g* CO_2 » 0·1416 *g* H_2O.

$C_{12}H_{16}O_{22}Sr$ (Molekulargewicht = 629·6)

	Berechnet	Gefunden	
Sr	13·92%	13·81%	—
C	22·88	22·97	22·78%
H	7·30	7·12	7·26

Analyse der bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz:

0·2962 *g* Substanz gaben 0·1120 *g* $SrSO_4$.
0·2643 *g* » » 0·2894 *g* CO_2 und 0·1635 *g* H_2O.
0·3431 *g* » verbrauchten 10·2 cm^3 $^1/_{10}$norm. H_2SO_4.

$C_{12}H_{30}O_{14}Sr$ (Molekulargewicht = 487·3)

	Sr	OH	C	H
Berechnet	18·05%	6·99%	29·64%	6·21%
Gefunden	17·89	7·21	29·86	6·87

Calciumhydroxyd-Mannitverbindung

$2\,Ca(OH)_2 + 3\,CH_2OH.(CHOH)_4.CH_2OH$.

Wegen der geringeren Löslichkeit des Calciumhydroxyds in Wasser wurden die Versuche zur Isolierung einer Additionsverbindung mit Mannit abweichend von den bereits beschriebenen Darstellungen der Barium- und Strontiumverbindungen angestellt.

7 *g* frisch gefälltes Calciumhydroxyd wurden mit einem beträchtlichen Überschuß von Mannit (zirka 15 *g*) und etwas Wasser zu einem Brei verrieben und über Natronkalk stehen gelassen. Nach 10 Stunden wurde abgesaugt, wobei nur geringe Mengen von Calciumhydroxyd als unlöslicher Rückstand blieben. Alkohol fällte aus der Lösung eine ölige, zähe Flüssigkeit, welche alsbald erstarrte. Die Ausbeute an dieser Substanz war nur gering; auch gaben verschiedene Kontrollversuche immer nur geringe Mengen der gleichen Substanz.

Die Analysen der bis zur Gewichtskonstanz scharf getrockneten Substanz ergaben, daß die Verbindung Calciumhydroxyd und Mannit im molekularen Verhältnis 2 : 3 enthält.

0·1038 *g* Substanz gaben 0·0523 *g* $CaSO_4$.
0·1038 *g* » verbrauchten 6·5 *cm*³ $^1/_{10}$ norm. H_2SO_4.
0·1372 *g* » gaben 0·1540 *g* CO_2 und 0·0806 *g* H_2O.

$C_{18}H_{46}O_{22}Ca_2$ (Molekulargewicht = 694·5)

	Ca	OH	C	H
Berechnet....	11·58%	9·71%	31·10%	6·67%
Gefunden	12·16	10·10	30·63	6·53

Di-Dulcit-Bariumhydroxyd

$$Ba(OH)_2 + 2\,(CHOH)_4 + 8\,H_2O.$$
($(CHOH)_4$: CH_2OH | $CHOH)_4$ | CH_2OH)

Zur Darstellung der Dulcitverbindung wurde die konzentrierte Lösung von je 4 *g* krystallisiertem Bariumhydroxyd mit nur 3 *g* Dulcit versetzt, 18 Stunden über Natronkalk stehen gelassen und aus der filtrierten Lösung das Reaktionsprodukt wie bei der Darstellung der isomeren Mannitverbindung isoliert. Die Substanz gleicht äußerlich und in allen anderen Eigenschaften vollkommen der Mannitverbindung.

0·2468 *g* Substanz gaben 0·0846 *g* $BaSO_4$.
0·2076 *g* » » 0·1622 *g* CO_2 und 0·1273 *g* H_2O.

$C_{12}H_{46}O_{22}Ba$ (Molekulargewicht = 679·4)

	Ba	C	H
Berechnet....	20·23%	21·19%	6·77%
Gefunden	20·18	21·30	6·86

Wenn auch das vorliegende Tatsachenmaterial noch nicht ausreicht, um weitergehende Schlüsse zu ziehen, so wird man immerhin auf dem eingeschlagenen Wege unschwer zu der noch erforderlichen Ergänzung gelangen können. Die auf diese Weise erhaltenen Komplexkörper dürfen als wohldefinierte Verbindungen angesehen werden, denn wenn auch keine Kontrolle ihrer Zusammensetzung durch Umkrystallisieren

möglich war, so zeigt doch die absolute Eindeutigkeit der analytischen Werte und die vorzügliche Übereinstimmung der einzelnen Verbindungen untereinander, daß dieselben keine Zufallsprodukte sind.

Wie schon bei den Glycerinaten konstatiert wurde, zeigen Barium- und Strontiumhydroxyd die größte Anlagerungstendenz, während Calciumhydroxyd nicht den Grenztypus erreicht. Bemerkenswert ist auch, daß die beiden ersteren Hydroxyde bei der Anlagerung der 2 Moleküle Mannit oder Dulcit die 8 Moleküle »Hydratwasser« nicht abspalten; die Bindung derselben wird aber immerhin gelockert (sie werden offenbar in die zweite Sphäre des Metallatoms verschoben), so daß leicht Deshydratisierung erfolgt.

Es ist anzunehmen, daß beide Mannitmolekel mit dem Metallatom ein komplexes, koordinativ gesättigtes Kation $[Me.2C_6H_8(OH)_6]^{++}$ bilden, der Koordinationswert des Mannits demnach größer ist als jener der hydroxylärmeren Polyalkohole.

Aus der Formel $[Me.2C_6H_8(OH)_6](OH)_2$ kann aber nicht ohne weiteres gefolgert werden, daß jedes der beiden koordinierten Mannitmoleküle mit drei Hydroxylgruppen an das Zentralatom gebunden ist. Es wäre ja auch denkbar, daß Mannit koordinativ vierwertig ist, also eine der beiden Mannitmolekel zwei Paare von Hydroxylgruppen anlagert und von der zweiten Molekel zur koordinativen Sättigung des Zentralatoms nur mehr zwei Hydroxylgruppen angelagert werden.

Was die koordinative Gleichwertigkeit von Mannit und Dulcit anbetrifft, so darf aus derselben noch nicht geschlossen werden, daß die stereochemische Konfiguration auch bei anderen optischen Isomeren ohne Einfluß ist. Darüber wird erst die Darstellung weiterer Komplexverbindungen entscheiden.

Wie bereits angegeben wurde, können die komplexen Mannitverbindungen aus rein wässeriger Lösung nicht umkrystallisiert werden, sind also gegen Wasser nicht beständig. Es sollte deshalb noch festgestellt werden, ob die Verbindungen in Wasser vollständig in ihre Komponenten zerfallen oder ob nur eine partielle Abspaltung von Mannit, beziehungsweise ein teilweiser Austausch von Mannit gegen

»Krystallwasser« erfolgt. Das einfachste Mittel zur Entscheidung schien mir die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens der Lösungen zu sein, vorausgesetzt, daß beim vollständigen Zerfall der gelösten Komplexe die Lösungen nur die den Mannitkonzentrationen entsprechenden Drehungen, im anderen Falle höhere Drehungswerte zeigen würden.

Die Bestimmungen wurden im Landolt-Lippich'schen Halbschattenapparat mit dreiteiligem Gesichtsfeld, im 200 *mm*-Rohr, bei Natriumlicht und 25° Tagestemperatur ausgeführt.

Drehung der Mannitlösung:

1. Konzentration $= 7 \cdot 11\%$

$$\alpha = -0 \cdot 07°,$$

berechnet nach der Formel $[\alpha]_D = \frac{\alpha \times 100}{l \times c}$

$$[\alpha]_D = -0 \cdot 49°.$$

2. Konzentration $= 9 \cdot 42\%$

$$\alpha = -0 \cdot 09°,$$

$$[\alpha]_D = -0 \cdot 48°.$$

Drehung der Di-Mannit-Bariumhydroxydlösung:

Konzentration $= 17 \cdot 60\%$

($9 \cdot 42\%$ Mannit + $8 \cdot 18\%$ Bariumhydroxyd-Oktohydrat)

$$\alpha = -0 \cdot 475°.$$

Auf die ursprüngliche Substanz bezogen: [1]

$$[\alpha]_D = -1 \cdot 35°.$$

Auf Mannit bezogen: [1]

$$[\alpha]_D = -2 \cdot 4°.$$

---

[1] Die zur Vergleichung der gefundenen Drehungswerte unvermeidliche Umrechnung auf das spezifische Drehungsvermögen einer bestimmten Verbindung, des Ausgangsproduktes oder des Mannits, ist ganz willkürlich; wie unten gezeigt wird, enthalten ja die Lösungen mindestens zwei optisch aktive Verbindungen, freien Mannit und eine komplexe Mannitverbindung. Für den Vergleich kommt dies aber nicht in Betracht, wenn die berechneten Zahlen nur nicht als absolute Werte angesehen werden.

Drehung der Di-Mannit-Strontiumhydroxydlösung:

Konzentration = 12·30%

(7·11% Mannit+5·19% Strontiumhydroxyd-Oktohydrat)

$$\alpha = -0{\cdot}325°.$$

Auf die ursprüngliche Substanz bezogen:

$$[\alpha]_D = -1{\cdot}32°.$$

Auf Mannit bezogen:

$$[\alpha]_D = -2{\cdot}3°.$$

Die Lösungen zeigen somit wesentlich höhere Drehungsvermögen als reine Mannitlösungen von relativ gleichen Konzentrationen. Daraus läßt sich im Sinne der Voraussetzung schließen, daß bei der Auflösung der Komplexe kein vollständiger Zerfall derselben in Erdalkalihydroxyd und freien Mannit eintritt, sondern nur eine teilweise Spaltung. Bemerkenswert ist, daß die Lösungen der Barium- und Strontiumverbindung das gleiche spezifische Drehungsvermögen zeigen. Wenn Analogieschlüsse aus dem Verhalten anderer Komplexverbindungen, wie z. B. der Metalliake erlaubt sind, so liegt die Vermutung nahe, daß die Verbindungen unter Abspaltung von einem Molekül Mannit — d. h. Austausch desselben gegen mehrere Moleküle »Hydratwasser« — in hydratisierte Monomannit-Erdalkalihydroxyde übergehen. In diesem Falle wäre das Drehungsvermögen der Lösungen das Mittel aus dem Drehungsvermögen der Spaltungsprodukte: der Monomannit-Erdalkaliverbindung und des freien Mannits; das spezifische Drehungsvermögen der reinen Monomannitverbindung müßte größer sein. Ein Versuch bestätigte diese Voraussetzung.

Es wurde die spezifische Drehung einer Lösung ermittelt, die bei gleicher Mannitkonzentration Bariumhydroxyd und Mannit ungefähr im Verhältnis 1 : 1·3 enthielt.

Konzentration = 15·30%

(7·11% Mannit+8·19% Bariumhydroxyd-Oktohydrat)

$$\alpha = -0{\cdot}57°.$$

Auf Mannit bezogen:

$$[\alpha]_D = -4{\cdot}0°$$

Wie Bariumhydroxyd und Strontiumhydroxyd infolge der Komplexbildung die Drehung von Mannitlösungen verstärken, so wirkt auch Calciumhydroxyd im gleichen Sinne ein. Der Einfluß ist aber quantitativ geringer; dies stimmt damit überein, daß Calciumhydroxyd mit Mannit eine Komplexverbindung von niedrigerem Typus bildet als die beiden anderen Basen.

Zum Zwecke des Vergleiches mit der Barium- und der Strontiumverbindung wurden statt der isolierten Calciumverbindung Lösungen von Calciumhydroxyd und Mannit im Verhältnis 1 : 1 und 1 : 2 polarisiert. Auffallend ist der geringe Unterschied im Drehungsvermögen der beiden Lösungen:

1. Konzentration $= 7 \cdot 11\%$ Mannit$+1 \cdot 49\%$ Calciumhydroxyd
[Verhältnis $Ca(OH)_2 : C_6H_{14}O_6 = 1 : 2$]
$\alpha = -0 \cdot 135°$.
Auf Mannit bezogen:
$[\alpha]_D = -0 \cdot 95°$.

2. Konzentration $= 7 \cdot 11\%$ Mannit$+2 \cdot 99\%$ Calciumhydroxyd
[Verhältnis $Ca(OH)_2 : C_6H_{14}O_6 = 1 : 1$]
$\alpha = -0 \cdot 165°$.
Auf Mannit bezogen:
$[\alpha]_D = -1 \cdot 16°$.

Nachdem sich ergeben hatte, daß alle drei Erdalkalihydroxyde die Drehung der Mannitlösungen verstärken, wurden diesbezügliche Versuche auch mit den Salzen der Erdalkalien angestellt.

Der Gehalt der Lösungen an Mannit war der gleiche wie bei den oben beschriebenen Versuchen; das Molekularverhältnis von Salz zu Mannit wurde 1 : 2, in einem Falle 1 : 1 gewählt.

Es wurden Lösungen von folgenden Konzentrationen polarisiert:

In 100 cm^3 H_2O:

1. $7 \cdot 11\,g$ $C_6H_{14}O_6 + 4 \cdot 76\,g$ $BaCl_2$
Gesamtkonzentration $= 11 \cdot 87\%$.

2. $7 \cdot 11\,g$ $C_6H_{14}O_6 + 4 \cdot 12\,g$ $Sr(NO_3)_2$
Gesamtkonzentration $= 11 \cdot 23\%$.

3. $7 \cdot 11\,g$ $C_6H_{14}O_6 + 4 \cdot 60\,g$ $Ca(NO_3)_2 . 4\,H_2O$
Gesamtkonzentration $= 11 \cdot 71\%$.

4. $7 \cdot 11\,g$ $C_6H_{14}O_6 + 9 \cdot 20\,g$ $Ca(NO_3)_2 . 4\,H_2O$
Gesamtkonzentration $= 16 \cdot 31\%$.

Die Polarisationen ergaben nun ein sehr überraschendes Resultat:

Alle Lösungen von Mannit mit Bariumchlorid, Strontium- und Calciumnitrat erwiesen sich als inaktiv. Diese Beobachtungen sind ohne Analogie. Es war nicht etwa eine scheinbare Inaktivierung erfolgt, d. h. eine durch Umkehrung des Drehungssinnes hervorgerufene Verminderung der Drehungen auf so kleine Werte, daß diese sich der Beobachtung entzogen. Eine Polarisierung der Strontiumnitrat-Mannitlösung im 400 *mm*-Rohr ergab das gleiche negative Resultat; daraus geht hervor, daß durch den Salzzusatz nicht etwa bloß eine Verringerung der Drehung der Mannitlösung, sondern vollkommene Inaktivierung erfolgte.

Nunmehr mußte ermittelt werden, ob der Mannit nach der Entfernung der Salze wieder optische Aktivität zeigt. Zu diesem Zwecke wurde die Strontiumnitrat-Mannitlösung mit wenig Aceton geschüttelt, der ausgefallene Mannit abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und in ungefähr fünfprozentiger wässeriger Lösung polarisiert. Die Lösung war inaktiv. Eine nur vierprozentige Lösung des gleichen Mannits, der zur Darstellung der Lösungen verwendet worden war, zeigte hingegen die normale Linksdrehung.

Demnach war in der Strontiumnitrat-Mannitlösung Inaktivierung des Mannits eingetreten.

Auch dieses Resultat zeigt, daß der Mannit in der Lösung mit den Salzen reagiert. Wahrscheinlich erfolgt auch in diesen Fällen Komplexbildung. Welcher Art dieselbe ist und wie sie mit der Inaktivierung des Mannits zusammenhängt, wurde noch nicht untersucht.

Die vorliegende Untersuchung wurde vor etwa 5 Jahren im Chemischen Laboratorium der Universität Zürich ausgeführt. Daneben wurden die Komplexverbindungen der Hexite mit borsauren Salzen untersucht, über die demnächst berichtet werden soll. Der ursprünglich beabsichtigte weitere Ausbau des Gebietes mußte aus äußeren Gründen unterbleiben.

Leitfähigkeitsmessungen an organischen Säuren

Von

Rud. Wegscheider

w. M. K. Akad.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Februar 1916)

Im folgenden teile ich eine Anzahl von Leitfähigkeitsmessungen an organischen Säuren bei 25·0° C. mit, welche zu verschiedenen Zeiten im hiesigen Laboratorium von den Herren Otto Auspitzer, Alfons Klemenc, Paul Lux und Noe L. Müller durchgeführt wurden. Die Ausführung der Bestimmungen geschah in der Regel wie bei den früheren Messungen in diesem Laboratorium.[1] k ist die Dissoziationskonstante, $K = 100\,k$ die Affinitätskonstante. Das verwendete Wasser hatte eine spezifische Leitfähigkeit von 1·0 bis $1{\cdot}8 \times 10^{-6}$ reziproken Ohm. Die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung wurde entsprechend den älteren Annahmen über die Beweglichkeit des Wasserstoffions[2] geschätzt.[3]

Bei den zwei- und mehrbasischen Säuren wurde auch die Konstante der zweiten Dissoziationsstufe (s) berechnet, wenn sich die zweite Stufe in den Versuchen genügend bemerklich machte. In der Regel wurde das Rechenverfahren

---

[1] Vgl. Wegscheider, Mon. f. Ch., *23*, 317 (1902). Die dort gebrauchten Bezeichnungen sind beibehalten, wenn hier nichts anderes angegeben ist.

[2] Ostwald-Luther, Physikochemische Messungen, 2. Aufl., p. 415.

[3] Vgl. dazu Wegscheider, Mon. f. Ch., *33*, 907, Anm. 2 (1912).

benutzt, bei dem die Konstante der ersten Stufe den Beobachtungen bei größeren Konzentrationen entnommen wird.[1] Wo dies nicht tunlich war, wurden beide Konstanten gleichzeitig berechnet.[2] Im letzteren Fall wurden meist die μ aus den berechneten Konstanten zurückgerechnet.[3] In allen Fällen ergab sich eine genügende, bisweilen eine vortreffliche Übereinstimmung mit den Versuchen. Nur bei der *p*-Sulfobenzoesäure stieß die Anwendung dieser Formeln auf Schwierigkeiten, so daß eine weitere Ausgestaltung derselben erforderlich wurde. Wo es von Interesse schien, wurden auch die Bruchteile der Säure angegeben, die in Form einwertiger (g_1) und zweiwertiger (g_2) Ionen vorhanden sind.

Phtalaldehydsäure (Lux).

Präparat von E. Bondi.[4] $C_8H_6O_3$, Schmelzpunkt 97·5 bis 98°, $\mu_\infty = 378{\cdot}7$. $K = 0{\cdot}00312$.[5]

v	47·60	95·20	190·4	380·8	761·6
μ	14·32	20·07	28·14	39·12	54·16
$10^6 k$	31·24	31·16	31·32	31·25	31·32

Bromopiansäure (Müller).

COH : COOH : OCH_3 : OCH_3 : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 6.[6] Das Präparat wurde von E. Späth dargestellt. $C_{10}H_9O_5Br$, $\mu_\infty = 375$, $K = 0{\cdot}00434$.

v	512	1024
μ	51·87	71·22
$10^6 k$	43·42	43·48

---

[1] Wegscheider, Mon. f. Ch., *23*, 612 (1902). Auf diese Abhandlung beziehen sich die im Text angegebenen arabischen Gleichungsnummern.

[2] Wegscheider, Mon. f. Ch., *26*, 1235 (1905), Gl. III, IV oder V, VI bis VIII. Die Rechnung nach dieser Abhandlung unter Benutzung der Gl. V wird im Text als Rechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate bezeichnet; beim Rechnen mit Gl. IV ist diese Nummer angegeben.

[3] Wegscheider, Mon. f. Ch., *23*, 621 (1902).

[4] Mon. f. Ch., *26*, 1055 (1905).

[5] Eine Besprechung dieses Ergebnisses findet sich bei Wegscheider, Mon. f. Ch., *26*, 1231 (1905). Die kleine Änderung des K infolge der Neuberechnung ändert daran nichts.

[6] Bistrzycki und Fink, Ber. D. ch. G., *31*, 935 (1898).

Die Lösung $v = 512$ war bei Zimmertemperatur übersättigt und schied nach einem Tag Krystalle ab.

Die Bromopiansäure ist eine außerordentlich viel schwächere Säure als Opiansäure, dagegen viel stärker als Nitroopiansäure. Die Reihenfolge ist also derjenigen, die man nach der negativierenden Wirkung des Broms und der Nitrogruppe erwarten sollte, gerade entgegengesetzt. Da die abnorm kleine Konstante der Nitroopiansäure am besten durch die Annahme[1] erklärt wird, daß in der wässerigen Lösung ein sehr großer Teil der Säure in der tautomeren Form des Oxylaktons vorhanden ist, kann gesagt werden, daß in der wässerigen Lösung das Gleichgewicht um so stärker auf die Oxylaktonseite verschoben ist, je stärker negativierend der eingetretene Substituent (bei gleicher Stellung) ist. Man kann die Aldehydsäuren (und ebenso die gleich zu erwähnenden 4-Oxyphtalsäureester) mit abnorm kleiner Dissoziationskonstante in jene besondere Klasse von tautomeren Stoffen einreihen, welche Hantzsch[2] als ψ-Säuren bezeichnet hat, da die Salze sich wahrscheinlich von der Carbonsäureformel ableiten. Immerhin ist aber der Nachweis, daß nicht auch die Oxylaktonform Salze bilden kann, nicht erbracht.

Das Verhalten der Säuren gegen Indikatoren ist bekanntlich durch die Dissoziationskonstanten völlig bestimmt. Dementsprechend hat H. Meyer[3] gefunden, daß Bromopiansäure in ihrem Verhalten gegen Kongorot zwischen Opiansäure und Nitroopiansäure steht; letztere gab keine saure Reaktion, wohl aber die beiden anderen, und zwar Opiansäure anscheinend stärker. Die Größe des Unterschiedes zwischen den beiden letzteren gibt sich durch diesen einfachen Versuch nicht zu erkennen.

---

[1] Wegscheider, Ber. D. ch. G., *36*, 1541 (1903); Mon. f. Ch., *26*, 1231 (1905).

[2] Ber. D. ch. G., *32*, 577 (1899).

[3] Mon. f. Ch., *26*, 1299 (1905).

4-Nitrophtal-2(b)-äthylestersäure (Lux).

Dargestellt von E. Bondi.[1] $C_{10}H_9O_6N$, Schmelzpunkt 137°, $\mu_\infty = 374{\cdot}8$, $K = 0{\cdot}52$.

v.....	106·2	212·4	424·7	849·4	1699
μ	194·0	237·6	278·3	312·0	337·9
$10^4 k$.....	52·3	51·7	50·4	49·3	48·6

4-Nitrophtal-1(a)-äthylestersäure[2] (Lux).

$C_{10}H_9O_6N$, Schmelzpunkt 127°, $\mu_\infty = 374{\cdot}8$, $K = 0{\cdot}305$.

v.....	91·24	182·5	365	730	1460
μ	152·7	193·8	238·6	279·6	313·6
$10^4 k$.....	30·7	30·3	30·6	30·0	29·4

4-Oxyphtal-1-methylestersäure[3] (Lux).

$C_9H_8O_5$, Schmelzpunkt 160°, $\mu_\infty = 376$, $K = 0{\cdot}0154$.

v.....	93·45	186·9	373·8	747·6	1495
μ	42·5	58·6	80·0	105·2	137·1
$10^5 k$.....	15·4	15·4	15·4	14·5	14·0

4-Oxyphtal-1-äthylestersäure (Müller).

Sie und die folgende isomere Estersäure wurden im hiesigen Laboratorium von Gustav Kreisler dargestellt.[4]

$C_{10}H_{10}O_5$, Schmelzpunkt 175°, $\mu_\infty = 375$, $K = 0{\cdot}073$.

v.....	256	512	1024
μ	130·5	170·2	213·7
$10^5 k$.....	72·5	73·6	73·7

4-Oxyphtal-2-äthylestersäure (Müller).

$C_{10}H_{10}O_5$, Schmelzpunkt 152°, $\mu_\infty = 375$, $K = 0{\cdot}022$.

v.....	256	512	1024
μ	79·6	105·2	137·3
$10^5 k$.....	22·4	21·4	20·7

---

[1] Diesbezüglich und wegen Besprechung des Ergebnisses siehe Wegscheider und Bondi, Mon. f. Ch., *26*, 1042, 1061 (1905). Wegen der Benennung der Estersäuren siehe Wegscheider, Ber. D. ch. G., *35*, 4329 (1902).

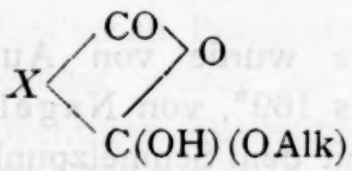
[2] Vgl. Wegscheider und Bondi, Mon. f. Ch., *26*, 1042, 1048 (1905).

[3] Vgl. Wegscheider und Bondi, Mon. f. Ch., *26*, 1044, 1067 (1905).

[4] Noch unveröffentlichte Versuche.

Zusammenstellung der 4-Oxyphtalestersäuren.

Die Affinitätskonstanten der 4-Oxyphtalmethylestersäuren sind wesentlich kleiner, als nach den bekannten Regelmäßigkeiten zu erwarten war; insbesondere gilt dies von der 1-Methylestersäure, die entgegen der Erwartung eine merklich schwächere Säure ist als die 2-Estersäure. Diese auffallende Erscheinung war durch die Annahme einer Tautomerie in der Weise erklärt worden, daß die Estersäuren mit zu kleiner Affinitätskonstante in wässeriger Lösung zum Teil als Monoäther eines Dioxylaktons



vorhanden sind.[1] Bei den Äthylestersäuren tritt diese Abweichung von der Regel sehr zurück; die gefundenen Werte sind nicht viel kleiner als die mit Hilfe der von mir[2] aufgestellten Faktorentabelle berechneten. Hierdurch wird die ungewöhnliche Erscheinung bewirkt, daß die Äthylestersäuren stärkere Säuren sind als die Methylestersäuren. Dies zeigt folgende Zusammenstellung:

	Methylestersäuren		Äthylestersäuren	
	K gef.	*K* ber.	*K* gef.	*K* ber.
1-Estersäure	0·0154	0·096	0·073	0·080
2-Estersäure	0·0205	0·032	0·022	0·0265

Dementsprechend weicht auch das Verhältnis zwischen der Summe der Affinitätskonstanten der isomeren Estersäuren und der Konstante der freien Säure bei den Äthylestersäuren (0·095 : 0·120 = 0·79) von dem normalen Wert 0·9[3] nicht sehr stark ab. Daß die Äthylestersäure eine größere Konstante hat als die entsprechende Methylestersäure, wurde auch schon bei den Homophtal-*a*-Estersäuren beobachtet[4]

---

[1] Wegscheider, Mon. f. Ch., *26*, 1044 (1905).
[2] Mon. f. Ch., *23*, 290 (1902).
[3] Wegscheider, Mon. f. Ch., *23*, 349 (1902).
[4] Süss, Mon. f. Ch., *26*, 1337 (1905).

und in gleicher Weise erklärt.[1] Die Homophtalsäure unterscheidet sich aber dadurch von der 4-Oxyphtalsäure, daß die Regelwidrigkeit der Konstanten in der Äthylreihe nicht sehr viel kleiner ist als in der Methylreihe. Vielleicht kann man zur Deutung des stark verschiedenen Verhaltens der Methyl- und Äthylester bei der 4-Oxyphtalsäure die Annahme einer sterischen Hinderung der Laktonätherbildung durch größere Alkyle heranziehen, die insbesondere dann hervortritt, wenn beide Carboxyle aromatisch gebunden sind.

i-Phtalmethylestersäure.

Diese Estersäure wurde von Auspitzer[2] mit dem Schmelzpunkt 167 bis 169°, von Nagelschmidt[3] unter der Leitung von Wohl mit dem Schmelzpunkt 193° erhalten. Um den Unterschied der Schmelzpunktsangaben aufzuklären, habe ich mir von Herrn Prof. Wohl eine Probe der bei ihm dargestellten Estersäure erbeten. Es hat sich gezeigt, daß es sich um Dimorphie handelt. Die niedrigschmelzende Form kann sich bei Zimmertemperatur in die hochschmelzende umwandeln; aber die Umlagerung geht in der Regel sehr langsam. Als das Wohl'sche Präparat sich bereits hier befand und der Schmelzpunkt des Auspitzer'schen Präparats nochmals bestimmt wurde, zeigte sich, daß er in die Höhe gegangen und unscharf geworden war; er lag nunmehr bei 173 bis 183°. Ein Gemisch dieses Präparats mit dem Wohl'schen schmolz nach vier Tagen bei 186 bis 189°, nach einem Monat bei 190 bis 191·5°. Für einen zweiten Versuch wurde das Auspitzer'sche Präparat sublimiert; es schmolz dann größtenteils bei 172 bis 173°, vollständig aber erst bei 179°. Es wurde mit der gleichen Menge des Wohl'schen Präparats verrieben. Das Gemisch zeigte nach einer Woche den Schmelzpunkt 177 bis 186°, nach zwei Wochen 178 bis 191°. Zweistündiges Erhitzen auf 100° und weiteres dreitägiges Stehen

---

[1] Wegscheider, Mon. f. Ch., *26*, p. 1338, Anm. 2.

[2] Mon. f. Ch., *31*, 1258 (1910).

[3] Ber. D. ch. G., *43*, 3477 (1910); auch Diss. von Nagelschmidt, Danzig 1910.

änderte den Schmelzpunkt nicht wesentlich. Um die Umwandlung zu beschleunigen, wurde innerhalb fünf Tagen zweimal mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Methylalkohol verrieben und verdunsten gelassen. Dann lag der Schmelzpunkt bei 186 bis 191°, nach nochmaligem Behandeln mit Methylalkohol und einmonatlichem Stehen bei 188 bis 193°.

Dementsprechend zeigten bei den von Herrn Auspitzer ausgeführten Messungen die niedrig- und die hochschmelzende Form innerhalb der möglichen Versuchsfehler die gleiche Leitfähigkeit. Die niedrigschmelzende Form konnte allerdings nach Ankunft des Wohl'schen Präparats nicht mehr rein erhalten werden. Verwendet wurde ein frisch durch Halbverseifung mit 20prozentiger Ausbeute hergestelltes, durch Umkrystallisieren gereinigtes Präparat vom Schmelzpunkt 171 bis 178°, welches beim Titrieren mit der Formel übereinstimmende Werte gab.

$C_9H_8O_4$, $\mu_\infty = 376{\cdot}5$. $K = 0{\cdot}0128$.

	Niedrigschmelzend			Hochschmelzend		
v.....	512	1024	2048	512	1024	2048
μ	85·6	113·3	150·6	84·5	120·0?	149·4
$10^5 k$.....	13·0	12·7	13·0	12·7	14·6?*	12·8

Hieraus ergibt sich, daß $COOCH_3$ in *m*-Stellung die Konstante auf das 2·13fache erhöht. Der Wert dieses Faktors $f(COOCH_3, m)$ ist etwas niedriger, als erwartet wurde. Denn $f(COOH, m)$ ist 2·39 und in der *o*- und *p*-Stellung scheint $COOCH_3$ etwas stärker negativierend zu wirken als COOH.

4-Nitro-i-phtalsäure (Müller).

Das Präparat und ebenso die beiden zu dieser Säure gehörigen Methylestersäuren stammten von Ph. Axer, der die Veresterung dieser Säure im hiesigen Laboratorium bearbeitet hat.[1] Die μ sind Mittel zweier sehr gut stimmender Versuchsreihen. Da die nach der Formel für einbasische Säuren

[1] Noch nicht veröffentlicht.

berechnete Konstante schon bei den größten untersuchten Konzentrationen deutlich ansteigt, wurden die Konstanten beider Dissoziationsstufen nach der Methode der kleinsten Quadrate gerechnet. Es ergab sich $k = 0{\cdot}01027$, $10^6 s = 263{\cdot}3$. Die mit diesen Werten gerechneten $\mu_{ber.}$ stimmen mit den gefundenen ziemlich gut überein.

$C_8H_5O_6N$, Schmelzpunkt 250°, $\mu_\infty = 377$, $l_K = 346$, $l_{2A} = 53$, $K = 1{\cdot}03$, $10^6 s = 263$.

v	32	64	128	256	512	1024
μ gef.	166·9	215·5	265·05	316·0	367·4	423·1
μ ber.	166·4	212·7	263·3	316·1	369·2	424·4
$100\,g_1$	42·39	53·03	63·40	71·55	75·53	74·07
$100\,g_2$	0·82	1·60	3·04	5·81	10·59	18·20

Für die Konstante der ersten Stufe berechnet sich nach Wegscheider[1] $K = 1{\cdot}57$. Der gefundene Wert ist wesentlich kleiner. Es liegt also ein weiterer Fall vor, wo bei einer aromatischen Säure die Berechnung der Affinitätskonstante nach der Faktorenregel nicht stimmt, obwohl kein Carboxyl zwei *o*-Substituenten hat.[2]

4-Nitro-i-phtal-3(a)-methylestersäure (Müller).

$C_9H_7O_6N$, Schmelzpunkt 192 bis 194°, $\mu_\infty = 375{\cdot}7$, $K = 0{\cdot}084$.

v	512	1024	2048
μ	178·3	222·9	269·6
$10^5 k$	83·6	84·5	89·1

Die Lösungen wurden durch viertel- bis halbstündiges Erwärmen bereitet; die mit $v = 512$ ist bei Zimmertemperatur etwas übersättigt. Aus der Konstitutionsformel berechnet sich unter Anwendung des aus der *i*-Phtalmethylestersäure folgenden Wertes $f(COOCH_3, m) = 2{\cdot}13$ $K = 0{\cdot}084$ in völliger Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert.

4-Nitro-i-phtal-1(b)-methylestersäure (Müller).

$C_9H_7O_6N$, Schmelzpunkt 152 bis 154°, $\mu_\infty = 375{\cdot}7$, $K = 1{\cdot}09$.

v	256	512	1024
μ	293·7	323·4	345·4
$10^3 k$	10·9	10·4	10·2

[1] Mon. f. Ch., *23*, 290, 303 (1902).

[2] Vgl. Wegscheider, Mon. f. Ch., *23*, 313 (1902).

Aus der Konstitutionsformel berechnet sich $K = 1{\cdot}3$. Die Summe der gefundenen Affinitätskonstanten der beiden Methylestersäuren (1·17) ist etwas größer als die Konstante der freien Säure (1·03).

4-Amino-i-phtalsäure.

Die Säure ist für Messungen zu wenig löslich. Von einem von H. Malle hergestellten Präparat konnte Herr Lux bei 25° nur Lösungen mit ungefähr $v = 4000$ erhalten.

4-Amino-i-phtal-1-methylestersäure[1] (Lux).

Das Präparat wurde von Erich Frankl[2] durch Veresterung der Säure mit CH_4O-HCl hergestellt.

$C_9H_9O_4N$, Schmelzpunkt 223 bis 224°, $\mu_\infty = 375{\cdot}7$, $K = 0{\cdot}0044$.

v	917·7	1835·4
μ	68·15	92·84
$10^6 k$	43·8	44·1

4-Amino-i-phtal-1-äthylestersäure (Müller).

Das Präparat wurde von H. Malle[2] durch Veresterung der Säure mit C_2H_6O-HCl dargestellt.

$C_{10}H_{11}O_4N$, Schmelzpunkt 216·5 bis 218°, $\mu_\infty = 374{\cdot}8$, $K = 0{\cdot}0040$.

v	1024	1500	2048	3000
μ	68·74	81·02	93·14	109·6
$10^6 k$	40·3	39·8	40·1	40·3

Die Konstante ist etwas kleiner als die der entsprechenden Methylestersäure, wie dies gewöhnlich der Fall ist.

4-Amino-i-phtal-3-methylestersäure (Müller).

Das Präparat wurde von Ph. Axer[2] durch Reduktion der 4-Nitro-*i*-phtal-3-methylestersäure dargestellt. Die Bereitung der Lösung erforderte einstündiges Erwärmen am Wasserbad.

---

[1] Vgl. Wegscheider, Mon. f. Ch., *26*, 1275 (1905). Dort ist eine Berechnung des Faktors für NH_2 in *o*-Stellung gegeben, bei der der Faktor für $COOCH_3$ in *m*-Stellung geschätzt wurde. Verwendet man den in dieser Mitteilung experimentell ermittelten Wert dieses Faktors, so wird $f(NH_2, o) = 0{\cdot}34$, in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus der 2-Aminoterephtal-4-methylestersäure abgeleiteten Wert.

[2] Noch nicht veröffentlicht.

$C_9H_9O_4N$, Schmelzpunkt 228 bis 230°, $\mu_\infty = 375{\cdot}7$, $K = 0{\cdot}00267$.

v	1024	2048
μ	57·17	78·54
$10^6 k$	26·70	26·96

4-Methylamino-i-phtalsäure.

Das von A. Ehrlich[1] hergestellte Präparat (Schmelzpunkt 297·5 bis 298·5°) war nach der Beobachtung N. Müller's für die Leitfähigkeitsbestimmung zu wenig löslich.

4-Dimethylamino-i-phtalsäure (Müller).

Es wurden zwei verschiedene, von den Herren Malle und Ehrlich hergestellte Präparate gemessen. Da die Messungen gut übereinstimmten, gebe ich nur die Mittelwerte.

$C_{10}H_{11}O_4N$, $\mu_\infty = 374{\cdot}8$, $K = 0{\cdot}0265$.

v	1024	2048
μ	150·9	192·3
$10^5 k$	26·5	26·4

4-Dimethylamino-i-phtal-1-methylestersäure (Klemenc).

Dieses Präparat und die isomere Estersäure wurden von N. Smodlaka[1] dargestellt.

$C_{11}H_{13}O_4N$, Schmelzpunkt 180°, $\mu_\infty = 374{\cdot}2$, $K = 0{\cdot}000056$.

v	400	800	1600
μ	5·54	8·00	11·1
$10^8 k$	55·6	58·4	56·6

Im Gegensatz zur isomeren Estersäure und den Estersäuren der 4-Aminosäure hat diese Estersäure eine ungewöhnlich kleine Konstante.

4-Dimethylamino-i-phtal-3-methylestersäure (Klemenc).

$C_{11}H_{13}O_4N$, Schmelzpunkt 190°, $\mu_\infty = 374{\cdot}2$, $K = 0{\cdot}003$?

v	500	1000	2000
μ	41·9	56·4	71·9
$10^6 k$	28·2	26·8	22·8

[1] Noch nicht veröffentlicht.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß das Fallen der Konstante mit steigender Verdünnung auf den Charakter der Estersäure als amphoterer Elektrolyt zurückzuführen ist.[1] Infolgedessen kann der angegebene Wert der Affinitätskonstante nur die Größenordnung kennzeichnen. Jedenfalls hat aber die Dissoziationskonstante nicht einen ungewöhnlich kleinen Wert, sondern ist ungefähr ebenso groß wie die der Amino-*i*-phtalestersäuren.

4-Acetamino-i-phtalsäure und deren Methylestersäuren.

Die Messung der freien Säure durch P. Lux wurde schon bei einer anderen Gelegenheit mitgeteilt.[2] Von der von H. v. Meyer[3] im hiesigen Laboratorium dargestellten 3-Methylestersäure ließ sich nach einer Beobachtung von A. Klemenc nicht einmal eine Lösung mit $v = 1500$ herstellen; sie wurde daher nicht gemessen. Dagegen konnte die von H. Malle[3] durch Acetylieren der zugehörigen Aminoestersäure dargestellte *4-Acetamino-i-phtal-1-methylestersäure* von N. L. Müller gemessen werden. Beim Herstellen der Lösung darf nicht lang erwärmt werden, da sonst die Konstante (wohl infolge geringer Verseifung) sinkt. Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte zweier ausgezeichnet übereinstimmender Versuche mit verschiedenen Lösungen.

$C_{11}H_{11}O_5N$, Schmelzpunkt 218°, $\mu_\infty = 374{\cdot}4$, $K = 0{\cdot}069$.

v	1024	2048
μ	209·3	253·6
$10^5 k$	69·2	69·4

Mit den Faktoren berechnet sich $K = 0{\cdot}050$.

4-Acetmethylamino-i-phtalsäure (Müller).

Präparat von A. Ehrlich.[3] $C_{11}H_{11}O_5N$, Zersetzungspunkt 223°, $\mu_\infty = 374{\cdot}4$, $l_K = 346$, $l_{2A} = 48$, $K = 0{\cdot}072$, $10^6 s = 56$. Nur der Wert für $v = 1024$ ist das Mittel von zwei Beobachtungen.

---

[1] Vgl. Walker, Z. physik. Ch., *49*, 90 (1904).

[2] Wegscheider, Mon. f. Ch., *26*, 1238 (1905); vgl. auch p. 1271.

[3] Noch nicht veröffentlicht.

v	256	512	1024	2048
μ	137	177	233·2	293
$10^5 k$	82·5	82·9	101	138
$10^6 s$	—	—	33	40
μ_1	141	185	236	293
$\mu_{ber.}$	135·4	179·3	232·3	293·7

Die Werte von k bei den beiden konzentriertesten Lösungen schienen darauf hinzudeuten, daß bei diesen die zweite Dissoziationsstufe noch nicht merkbar sei. Dieser Eindruck wird jedoch nur durch zufällige Versuchsfehler hervorgerufen. Rechnet man mit $10^5 k = 82 \cdot 5$ die Konstante der zweiten Stufe nach Gleichung 7, so erhält man die in der Tabelle stehenden s-Werte; daher wäre $10^6 s = 40$ anzunehmen. Mit diesen beiden Konstanten erhält man die μ_1 der Tabelle. Diese Konstanten stellen also die Versuche nicht dar. Daher wurden k und s nach der Methode der kleinsten Quadrate gerechnet. Man erhielt annähernd $k = 0 \cdot 0007198$, $10^6 s = 55 \cdot 98$. Diese Werte geben die $\mu_{ber.}$ und reichen daher zur Darstellung der Versuche aus.

Während die Methylierung am Stickstoff bei der Acetaminoterephtalsäure die sauren Eigenschaften verstärkt, ist dies bei der Acetamino-*i*-phtalsäure nicht der Fall.

2-Methylterephtal-1(a)-methylestersäure (Müller).

Diese und die folgende Estersäure wurden im hiesigen Laboratorium von Guido Mulley dargestellt.[1]

$C_{10}H_{10}O_4$, Schmelzpunkt 135 bis 136°, $\mu_\infty = 375 \cdot 3$, $K = 0 \cdot 0156$.

v	512	1024
μ	92·1	124·2
$10^5 k$	15·6	16·0

Aus den Faktoren berechnet sich $K = 0 \cdot 0144$, ziemlich übereinstimmend mit dem gefundenen Wert.

2-Methylterephtal-4(b)-methylestersäure (Müller).

$C_{10}H_{10}O_4$, Schmelzpunkt 146 bis 147°, $\mu_\infty = 375 \cdot 3$, $K = 0 \cdot 055$.

Die Leitfähigkeit scheint (wohl infolge Verseifung) etwas höher auszufallen, wenn bei der Bereitung der Lösung länger

[1] Noch nicht veröffentlicht.

erwärmt wird. Die Dauer des Erwärmens am Wasserbad behufs Bereitung der Lösung betrug bei Versuchsreihe I 2 Stunden, bei II 30 Minuten, bei III 15 Minuten.

Versuchsreihe	I.		II.		III.	
v.....	512	1024	1024	2048	1024	2048
μ	155·7	199·5	195·7	241·6	193·8	239·7
$10^5 k$.....	57·5	58·8	55·5	56·8	54·9	55·0

Aus den Faktoren folgt $K = 0{\cdot}034$, also ein merklich zu kleiner Wert.

2-Aminoterephtal-1-methylestersäure (Müller).

Das Präparat wurde von mir[1] aus Nitroterephtal-*a*-methylestersäure dargestellt.

$C_9H_9O_4N$, Schmelzpunkt 216°, $\mu_\infty = 375{\cdot}7$, $K = 0{\cdot}015$.

v.....	1024	2048
μ	122·6	157·0
$10^5 k$.....	15·4	14·6

Die Leitfähigkeit änderte sich bei anderthalbstündigem Erwärmen am Wasserbad nicht merklich.

Die Aminoterephtalsäure selbst und ihre 4-Estersäure sind von Süss[2] gemessen worden. Die Summe der Konstanten der beiden Estersäuren ($0{\cdot}015 + 0{\cdot}00552 = 0{\cdot}021$) ist merklich kleiner als die Konstante der freien Säure (0·0265). Die Estersäure, welche freies Carboxyl und NH_2 in *o*-Stellung enthält, ist, wie zu erwarten, eine wesentlich schwächere Säure als die isomere.

Methylaminoterephtalsäure (Müller).

An einem Präparat, welches von Cahn-Speyer[3] herrührte und dessen Reinheit zweifelhaft war, hat J. H. Süss eine Leitfähigkeitsmessung gemacht.[4] Nunmehr wurde ein reineres, von Faltis[5] herrührendes Präparat verwendet; es gab etwas, aber nicht stark abweichende Werte.

---

[1] Mon. f. Ch., *28*, 822 (1907).
[2] Mon. f. Ch., *26*, 1334 (1905).
[3] Mon. f. Ch., *28*, 813 (1907).
[4] Mon. f. Ch., *26*, 1335 (1905).
[5] Mon. f. Ch., *33*, 159 (1912).

$C_9H_9O_4N$, Schmelzpunkt 274·5 bis 275° korr., $\mu_\infty = 375{\cdot}7$, $K = 0{\cdot}028$.

v	1500	3000
μ	176·9	222·5
$10^5 k$	27·9	28·7

Die Konstante scheint ein wenig größer zu sein als die der Aminoterephtalsäure;[1] doch wird dies vielleicht durch eine Beteiligung der zweiten Dissoziationsstufe vorgetäuscht.

2-Methylaminoterephtal-4-methylestersäure.

Es wurden von Faltis[2] (Schmelzpunkt 188°) und Huppert[3] (Schmelzpunkt 186°) dargestellte Präparate verwendet; das erstere, welches reiner gewesen sein dürfte, wurde von Müller, letzteres von Klemenc gemessen. Die Lösungen konnten nur durch andauerndes Kochen erhalten werden; doch änderte sich die Leitfähigkeit bei weiterem Erhitzen nur wenig. Die Zahlen können daher als ziemlich zuverlässig betrachtet werden.

$C_{10}H_{11}O_4N$, $\mu_\infty = 374{\cdot}8$, $K = 0{\cdot}0036$.

Beobachter...	Müller		Klemenc	
v	1024	2048	1000	2000
μ	65·61	89·40	60·0	81·0
$10^6 k$	36·3	36·5	30·5	29·8

Die Konstante ist niedriger als die der Aminoterephtalestersäure von gleicher Stellung.

Die Leitfähigkeit der isomeren Estersäure konnte wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht gemessen werden (Klemenc).

Dimethylaminoterephtalsäure (Müller).

Es wurden zwei verschiedene Präparate verwendet, welche von Faltis und von Black[4] herrührten und übereinstimmende Ergebnisse lieferten, so daß die Angabe der Mittelwerte genügt.

---

[1] Süss, Mon. f. Ch., *26*, 1334 (1905). Vgl. Wegscheider, ebendort, p. 1274.

[2] Mon. f. Ch., *33*, 161 (1912).

[3] Mon. f. Ch., *33*, 234 (1912).

[4] Mon. f. Ch., *35*, 166 (1912).

$C_{10}H_{11}O_4N$, Schmelzpunkt 281° korr., $\mu_\infty = 374{\cdot}8$, $K = 0{\cdot}045$.

v.....	512	1024	2048
μ.....	141·9	182·3	228·1
$10^5 k$.....	45·1	45·0	46·2

Die Dimethylaminoterephtalsäure ist also eine wesentlich stärkere Säure als die Amino- und Methylaminoterephtalsäure.

2-Dimethylaminoterephtal-1-methylestersäure (Müller).

Diese und die folgende Estersäure sind von Black[1] dargestellt worden. Die Leitfähigkeit der Lösung verändert sich mit der Zeit. Daher werden Beobachtungsreihen an verschieden alten Lösungen mitgeteilt; dem μ ist in Klammer die Zeitdauer des Stehens der Lösung vor der Bestimmung beigefügt. Die k sind für die zwei Lösungen ausgerechnet, welche am kürzesten und am längsten gestanden waren. Die Estersäure löst sich schon bei Zimmertemperatur leicht.

$C_{11}H_{13}O_4N$, Schmelzpunkt 132°, $\mu_\infty = 374{\cdot}2$, $K = 0{\cdot}0004$?

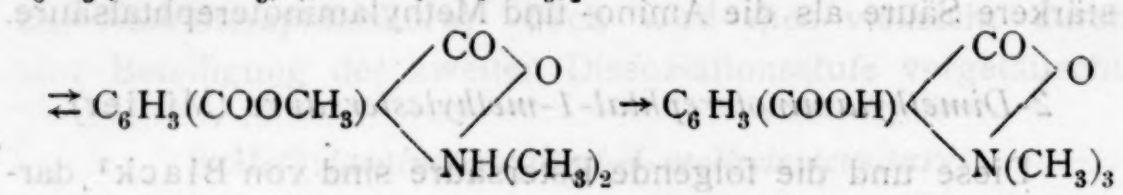
v.....	32	64	128	256	512	1024
μ (30′)	2·90	3·96	5·49	8·20	12·8	19·7
$10^6 k$.....	1·89	1·77	1·71	1·92	2·37	2·86
μ (6^h).....	3·27	4·21	5·84	8·67	13·8	20·7
μ (15^h)....	3·66	4·72	6·55	9·68	14·7	21·9
μ (39^h)....	4·56	5·85	8·15	12·3	17·8	26·1
μ (94^h)....	6·2	8·00	11·4	16·6	24·0	34·0
$10^6 k$.....	8·73	7·30	7·48	8·04	8·58	8·87

Die Estersäure ist also eine sehr schwache Säure und zeigt in ausgeprägter Weise den Gang der Konstanten, der bei amphoteren Elektrolyten zu erwarten ist. Nach den Darlegungen von Walker[2] kann man annehmen, daß die Konstante der Säuredissoziation von der Größenordnung 4×10^{-6} ist. Ein so kleiner Wert ist wohl kaum anders zu erklären als durch die Annahme, daß das freie Carboxyl zum großen Teil zur inneren Salzbildung verwendet ist. Die Veränderung, welche beim Stehen der Lösung eintritt, hat nach 94 Stunden noch nicht ihr Ende erreicht. Die Leitfähigkeit nimmt zu; die

[1] Mon. f. Ch., *33*, 212 (1912).

[2] Z. physik. Ch., *49*, 90 (1904).

Konstante zeigt immer noch den bei amphoteren Elektrolyten auftretenden Gang, wenn auch in abgeschwächtem Maß. Dies könnte zu der Vermutung führen, daß allmählich Umwandlung der Estersäure in Betain eintritt:



Ist diese Umwandlung vollständig geworden, so müßte das freie Carboxyl, welches dann nicht mehr zur inneren Salzbildung verwendet werden kann, seine normale Stärke zeigen. Doch können die Befunde wahrscheinlich auch durch Verseifung erklärt werden.

2-Dimethylaminoterephtal-4-methylestersäure.

Es wurden zwei verschiedene Proben verwendet. Die eine, bei 172 bis 174° schmelzende war von Black dargestellt und wurde von Müller gemessen (bei $v = 32$ anfangende Verdünnungsreihe), die zweite, reinere, bei 178 bis 179° schmelzende rührte von Huppert[1] her und wurde von Klemenc gemessen (bei $v = 256$ beginnende Reihe). Auch diese Estersäure löst sich leicht schon in der Kälte.

$C_{11}H_{13}O_4N$, $\mu_\infty = 374 \cdot 2$, $K = 0 \cdot 00003$? Das verwendete Wasser hatte bei Müller die spezifische Leitfähigkeit $1 \cdot 78 \times 10^{-6}$, bei Klemenc $1 \cdot 7 \times 10^{-6}$.

v	32	64	128	256	512	1024	256	512	1024
μ	1·765	2·19	2·63	3·17	3·92	5·49	1·9	2·7	4·2
$10^7 k$...	6·99	5·38	3·89	2·83	2·16	2·14	1·01	1·02	1·24

Die Konstanten können das Verhalten dieser Estersäure nur ganz beiläufig kennzeichnen, da die Eigenleitfähigkeit des Wassers einen beträchtlichen Bruchteil der gesamten Leitfähigkeit ausmacht (bei der Müller'schen Messung für $v = 32$ etwas über 3 %, bei $v = 1024$ 33 %, bei der Klemenc'schen Messung für $v = 1024$ 41 %. Jedenfalls ist aber die Säure

[1] Mon. f. Ch., *33*, 231 (1912).

noch wesentlich schwächer als die isomere 1-Methylestersäure, entsprechend dem Umstand, daß die freie Carboxylgruppe der Dimethylaminogruppe benachbart und dadurch die innere Salzbildung erleichtert ist. Hiermit steht auch im Zusammenhang, daß diese Estersäure weiß, die isomere dagegen gelb ist.[1] Wenn auch die Konstantenwerte bei größerer Verdünnung wegen des Einflusses des Wassers sehr unzuverlässig sind, wird man immerhin vermuten dürfen, daß diese Estersäure zu jenen amphoteren Elektrolyten gehört, bei denen k_b/K (Walker'sche Bezeichnung) einen großen Wert hat. Auf dieser Vermutung beruht die Schätzung der Säurekonstante zu 3×10^{-7}.

Zusammenstellung der methylierten Aminoiso- und -terephtalsäuren.

Im folgenden sind die beobachteten oder geschätzten Affinitätskonstanten dieser Säuren und zum Vergleich auch die der *i*- und Terephtalsäure (letztere geschätzt) zusammengestellt.

Stammsubstanz	Terephtalsäure			Isophtalsäure		
Substituent ...	Säure	1-Estersäure	4-Estersäure	Säure	1-Estersäure	3-Estersäure
—	0·031	0·017	0·017	0·029	0·013	0·013
NH_2	0·0265	0·015	0·0055	—	0·0044	0·00267
$NHCH_3$	0·028	—	0·0036	—	—	—
$N(CH_3)_2$.....	0·045	0·0004	0·00003	0·0265	0·000056	0·003

Der amphotere Charakter macht sich in den Leitfähigkeiten nur bei den beiden Estersäuren der Dimethylaminoterephtalsäure sowie bei der 3-Estersäure der Dimethylamino-*i*-phtalsäure bemerkbar. Dies steht wohl damit im Zusammenhang, daß der basische Charakter der Aminogruppe durch die Dimethylierung stark erhöht wird. Daß trotzdem die Dimethylamino-*i*-phtal-1-methylestersäure, die überdies eine sehr schwache Säure ist. keinen amphoteren Charakter zeigt, muß wohl auf innere Salzbildung zurückgeführt werden.

---

[1] Über die Farbe von Aminoterephtalsäureabkömmlingen vgl. H. Liebermann, Habilitationsschrift Berlin 1913, p. 36 ff.

Durch den Eintritt der Aminogruppe wird die Terephtalsäure geschwächt. Die Methylierung der Aminogruppe bewirkt aber wieder eine Erhöhung der Konstante (und zwar insbesondere das zweite Methyl), so daß die Dimethylaminoterephtalsäure eine wesentlich stärkere Säure ist als die Aminoterephtalsäure und vermutlich auch als die Terephtalsäure. Dagegen ist die Dimethylamino-*i*-phtalsäure schwächer als die *i*-Phtalsäure. Auch beim Eintritt der Aminogruppe in die Estersäuren der *i*- und Terephtalsäure tritt eine Verringerung der Konstante ein. Diese ist bei der Terephtalsäure geringfügig, wenn die Aminogruppe in *o*-Stellung zum veresterten Carboxyl steht, dagegen sehr beträchtlich bei *o*-Stellung zwischen Aminogruppe und freiem Carboxyl; bei der *i*-Phtalsäure ist sie immer beträchtlich, und zwar in dem Fall, wo die Aminogruppe in *o*-Stellung zum veresterten Carboxyl steht, bedeutender als im anderen Fall, also entgegengesetzt den von der Terephtalsäure abstammenden Estersäuren. Methylierung der Aminogruppe bewirkt bei den Estersäuren (höchstens die 4-Amino-*i*-phtal-3-estersäure ausgenommen) nicht eine Erhöhung, sondern eine Erniedrigung der Konstante. Bei den Terephtalsäureabkömmlingen ist in allen Fällen die Änderung beim Übergang von der $NHCH_3$-Gruppe zur $N(CH_3)_2$-Gruppe viel größer als beim Übergang von der NH_2- zur $NHCH_3$-Gruppe. Von den isomeren Estersäuren haben jene die höhere Konstante, bei denen das freie Carboxyl nicht in *o*-Stellung zur Aminogruppe steht; nur für die Estersäuren der nicht methylierten Amino-*i*-phtalsäure gilt diese Regel nicht.

An den Aminobenzoesäuren sind diese Verhältnisse von Johnston[1] und Cumming[2] untersucht und von Walker[3] besprochen worden. Bei der *o*-Aminobenzoesäure bewirkt die Methylierung der Aminogruppe einen starken Abfall der Säurekonstante, und zwar wirkt das zweite Methyl stärker als das erste. Cumming hat schon den betainartigen Charakter der Dimethylanthranilsäure hervorgehoben. Dieses Verhalten findet

---

1 Z. physik. Ch., *57*, 557 (1907).

2 Ebendort, p. 574.

3 Ebendort, p. 600.

sich bei jenen Estersäuren wieder, welche substituierte Anthranilsäuren sind, nämlich bei der 2-Aminoterephtal-4-estersäure und der 4-Amino-*i*-phtal-1-estersäure. Dagegen steht die Änderung des Säurecharakters der Aminoterephtalsäure bei der Methylierung am Stickstoff ohne Analogie da, da auch die *m*- und *p*-Aminobenzoesäure durch Methylierung geschwächt werden; letztere unterscheiden sich von der *o*-Verbindung hauptsächlich dadurch, daß das zweite Methyl den Säurecharakter nicht weiter schwächt. Die 2-Aminoterephtal-1-estersäure wird durch die Dimethylierung viel stärker geschwächt als die *m*-Aminobenzoesäure, deren $COOCH_3$-Abkömmling sie ist. Das Tatsachenmaterial reicht noch nicht aus, um eine zusammenfassende Erklärung dieser verwickelten Erscheinungen versuchen zu können.

Acetamino- und Anhydroacetaminoterephtalsäure (Müller).

Verwendet wurde die von Faltis[1] herrührende Anhydroacetaminoterephtalsäure $C_{10}H_7O_4N$. Die erhaltenen Zahlen stimmten mit den an der Acetaminoterephtalsäure erhaltenen[2] ungefähr überein, entsprechend der Leichtigkeit, mit der die Anhydrosäure Wasser aufnimmt. Von einer einbasischen Säure wäre eine wesentlich kleinere Konstante zu erwarten gewesen; überdies beweist das Ansteigen der Konstante mit der Verdünnung den zweibasischen Charakter der in der Lösung befindlichen Säure.

$C_{10}H_9O_5N$, $\mu_\infty = 375$, $l_K = 346$, $l_{2A} = 48$, $K = 0{\cdot}079$, $10^6 s = 66$.

v	1024	2048
μ	242·4	306·9
$10^4 k$	11·5	18·0

Süss, der konzentriertere Lösungen untersucht hat, hat als Konstante der ersten Stufe $k = 0{\cdot}00098$ angenommen, aber schon darauf hingewiesen, daß dieser Wert vielleicht wegen der zweistufigen Dissoziation zu hoch ist. Die Neuberechnung zeigt, daß diese Vermutung begründet war. Rechnet

---

[1] Mon. f. Ch., *33*, 192 (1912).

[2] Süss, Mon. f. Ch., *26*, 1335 (1905).

man mit dem Süss'schen k-Wert s (Gleichungen 7, 8, 2) aus $v = 2048$, so erhält man $10^6 s = 46$. Mit diesen Konstantenwerten erhält man die μ_1 der folgenden Tabelle, in die auch die Beobachtungen von Süss aufgenommen sind. Diese Konstantenwerte sind, wie man sieht, unbrauchbar. Man bekommt aber auch keine brauchbaren Werte, wenn man k und s aus allen sechs Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate ausrechnet. Diese Rechnung liefert $10^5 k = 65$, $10^6 s = 93$. Hiermit ergeben sich die μ_2. Die Ursache dieses Mißerfolges liegt in systematischen Beobachtungsfehlern. Rechnet man k und s bloß aus den Beobachtungen von Müller nach Gleichung IV, so erhält man ungefähr $10^5 k = 79$, $10^6 s = 66$ und damit die μ_3, g_1 und g_2. Letztere Werte stellen die Beobachtungen mit Ausnahme der beiden größten Verdünnungen von Süss dar. Offenbar war das von Süss benutzte Präparat nicht ganz rein und gab infolgedessen bei großer Verdünnung zu kleine Leitfähigkeitswerte.

v	600	700	1024	1200	1400	2048
$\mu_{gef.}$	197·7	207·8	242·4	248·5	259·7	306·9
μ_1	206·3	219·5	249·2	262·0	274·5	306·8
μ_2	191·6	204·0	236·8	251·6	266·5	305·6
μ_3	198·8	210·5	241·6	255·6	269·2	304·9
$100\, g_1$ ...	45·73	47·84	52·77	54·66	56·40	60·08
$100\, g_2$ ...	3·46	3·95	5·55	6·42	7·34	10·10

Mit dem neuen Wert $K = 0{\cdot}079$ ist die Übereinstimmung mit der Faktorenregel, die $0{\cdot}084$ fordert, besser als es früher schien.[1] Dagegen ist die Summe der Konstanten der beiden Methylestersäuren[2] ($0{\cdot}026 + 0{\cdot}072 = 0{\cdot}098$) nicht unerheblich größer als das K der Säure. Immerhin kann man die Konstanten der zweiten Stufe für jedes einzelne Carboxyl schätzen[3] und erhält k'/k'' aus den Estersäuren $2{\cdot}76$, aus den Faktoren $2{\cdot}77$, daher für die Dissoziationskonstante des einwertigen Ions mit Ladung in 1 $s' = 0{\cdot}00009$, für das andere Ion $s'' = 0{\cdot}00025$.

---

[1] Vgl. Wegscheider, Mon. f. Ch., *26*, 1271 (1905).

[2] Siehe das Folgende.

[3] Wegscheider, Mon. f. Ch., *23*, 620 (1902).

2-Acetaminoterephtal-1-methylestersäure (Müller).

Dieses Präparat und ebenso die isomere Estersäure stammten von F. Faltis.[1]

$C_{11}H_{11}O_5N$, Schmelzpunkt 254 bis 255°, $\mu_\infty = 374{\cdot}4$, $K = 0{\cdot}0261$.

v	1024	2048
μ	149·6	191·7
$10^5 k$	26·0	26·2

Mit der Faktorenregel berechnet sich in guter Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert $K = 0{\cdot}024$.

2-Acetaminoterephtal-4-methylestersäure (Müller).

Ein unreines Präparat war schon von Süss[2] gemessen worden. Die Messung an dem reineren Präparat stimmt damit genügend überein.

$C_{11}H_{11}O_5N$, Schmelzpunkt 207 bis 208°, $\mu_\infty = 374{\cdot}4$, $K = 0{\cdot}072$. Die Faktorenregel führt auf $K = 0{\cdot}066$.[3]

v	1500	3000
μ	236·5	276·5
$10^5 k$	72·2	69·5

Acetmethylaminoterephtalsäure (Müller).

Auch diese Säure ist an einem unreineren Präparat bereits von Süss gemessen worden. Die Messung an einem reinen, von F. Faltis[4] herstammenden Präparat gab nicht unerheblich höhere Werte.

$C_{11}H_{11}O_5N$, Zersetzungspunkt 216°, $\mu_\infty = 374{\cdot}4$, $K = 0{\cdot}14$, $10^6 s = 49{\cdot}5$.

v	150	300	512	600	1024	1200	2048
μ	138·4	180·4	219·9	229·9	273·45	284·7	324·2
$10^4 k$	14·4	14·9	16·3	16·3	—	—	—
$10^6 s$	—	—	—	—	51·4	47·6	42·2
$\mu_{ber.}$	140·0	182·3	219·7	231·6	273·1	285·2	328·6

[1] Mon. f. Ch., *33*, 203, 196 (1912).
[2] Mon. f. Ch., *26*, 1336 (1905).
[3] Wegscheider, Mon. f. Ch., *26*, 1271 (1905).
[4] Mon. f. Ch., *33*, 163 (1912).

Setzt man $k = 0{\cdot}0014$, $l_K = 346$, $l_{2A} = 48$, so erhält man nach Gleichung 7 die in der Tabelle stehenden s-Werte. Setzt man $k = 0{\cdot}0014$, $10^6 s = 49{\cdot}5$, so erhält man die $\mu_{ber.}$ der Tabelle, die mit den Beobachtungen ausreichend übereinstimmen. Die Konstante der ersten Stufe ist größer, die der zweiten kleiner als die der Acetaminoterephtalsäure. Bezüglich der ersten Stufe zeigt sich wieder die Erscheinung, daß Methylierung am Stickstoff negativierend wirkt.

Trimellithsäure (Müller).

Das Präparat stammte von O. Auspitzer.[1]

$C_9H_6O_6$, $\mu_\infty = 376{\cdot}5$, $l_K = 346$, $l_{2A} = 52{\cdot}3$, $K = 0{\cdot}32$, $s = 0{\cdot}00011$.

v	32	64	128	256	512	1024
μ	103·8	139·0	181·25	229·4	284·0	340·7
$10^4 k$	32·8	33·8	34·9	37·1	—	—
$10^6 s$	—	—	—	95·1	105·9	108·9
$\mu_{ber.}$	104·1	138·9	181·5	230·9	284·7	340·7
$100\, g_1$	26·94	35·48	45·39	55·82	65·24	71·46
$100\, g_2$	0·33	0·67	1·34	2·60	4·89	8·99

Die $\mu_{ber.}$ sind mit $k = 0{\cdot}0032$, $s = 0{\cdot}00011$ erhalten; sie stimmen mit den gefundenen Werten gut überein. Die dritte Dissoziationsstufe macht sich bei den größten untersuchten Verdünnungen noch nicht bemerklich. Eine Besprechung der an der Trimellithsäure und ihren Estersäuren erhaltenen Konstanten findet sich in der ungefähr gleichzeitig erscheinenden Mitteilung: »Über die elektrolytische Dissoziation dreibasischer Säuren und ihrer Estersäuren«.

Trimellith-1-methylester-2,4-säure (Müller).

Präparat von H. Perndanner.[2] Die μ sind Mittel zweier sehr gut stimmender Versuchsreihen.

$C_{10}H_8O_6$, $\mu_\infty = 375{\cdot}3$, $l_K = 346$, $l_{2A} = 50{\cdot}3$, $K = 0{\cdot}18$, $10^6 s = 78$.

v	64	128	256	512	1024
μ	107·1	145·0	190·05	241·2	297·4
μ_1 ber.	109·0	145·4	189·7	241·2	297·9
μ_2 ber.	107·2	143·2	187·4	239·3	297·5

[1] Mon. f. Ch., *31*, 1259 (1910).

[2] Mon. f. Ch., *31*, 1267 (1910).

Nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet sich $k = 0{\cdot}0017849$, $10^6 s = 78{\cdot}12$. Hieraus folgen die μ_1 ber. Die Übereinstimmung ist in der Regel ausgezeichnet, für $v = 64$ genügend. Rechnet man die Konstanten bloß aus den zwei Beobachtungen für $v = 64$ und $v = 1024$ nach IV, so erhält man ungefähr $k = 0{\cdot}001692$, $10^6 s = 88{\cdot}15$ und damit die μ_2 ber., welche schlechter stimmen und systematische Abweichungen zeigen.

Trimellith-2-methylester-1, 4-säure (Müller).

Präparat von Perndanner.[1] $K = 0{\cdot}26$, $10^6 s = 99$.

v	64	128	256	512	1024
μ	125·7	167·4	216·3	270·0	325·2
$\mu_{ber.}$	127·4	168·0	215·7	269·2	325·5

Nach der Methode der kleinsten Quadrate ergab sich näherungsweise $k = 0{\cdot}0026026$, $10^6 s = 98{\cdot}788$. Die damit berechneten $\mu_{ber.}$ stimmen recht gut.

Trimellith-4-methylester-1, 2-säure (Müller).

Präparat von Perndanner.[2] $K = 0{\cdot}289$, $10^6 s = 11$?

v	64	128	256	512	1024
μ	130·35	169·3	212·1	256·7	300·8
$10^4 k$	28·9	29·0	28·7	29·0	31·66
$\mu_{ber.}$	130·8	169·8	213·8	259·1	300·9

Während bei den anderen Trimellithmonomethylestersäuren die einstufig gerechnete Konstante schon von $v = 64$ an merklich ansteigt, verhält sich die 4-Estersäure bis $v = 512$ wie eine einbasische Säure, entsprechend dem Umstand, daß die beiden freien Carboxyle in *o*-Stellung stehen. Die Konstante der zweiten Stufe kann nur recht unsicher berechnet werden. Der obenstehende Wert wurde aus der größten Verdünnung nach Gleichung 7 ausgerechnet und diente zur Berechnung der $\mu_{ber.}$, welche mit den Beobachtungen in der Regel gut stimmen.

---

[1] Mon. f. Ch., *31*, 1270 (1910).

[2] Mon. f. Ch., *31*, 1272 (1910).

6-Nitro-m-toluylsäure (4-Nitro-3-methylbenzoesäure) (Müller).

Die Probe wurde von Ph. Axer[1] durch Oxydation von 4-Nitro-*m*-xylol erhalten.

$C_8H_7O_4N$, Schmelzpunkt 219°, $\mu_\infty = 377$, $K = 0{\cdot}031$.

v.....	1024	2048
μ.....	160·8	205·9
$10^5 k$.....	31·0	32·1

Aus den Faktoren berechnet sich $K = 0{\cdot}034$.

p-Sulfobenzoesäure (Lux).

Präparat von M. Furcht.[2] Die Gehalte der Lösungen wurden durch Titration mit ungefähr 0·05 n. $Ba(OH)_2$ ermittelt. Es wurden fünf Versuchsreihen ausgeführt. Die erste gab bei mittleren Konzentrationen höhere Werte als die übrigen.

$C_7H_6O_5S$, $\mu_\infty = 380$, $l_K = 346$, $l_{2A} = 54$, $K = 50?$, $10^6 s = 140$.

v.....	67·04	134·1	268·2	536·4	1072·8	2145
μ.....	375·9	388·3	398·3	412·5	432·4	459·9
v.....	93	186	372	744	1488	2976
μ.....	377·4	387·6	402·7	418·1	439·9	483·7
v.....	465·8	931·6	1863			
μ.....	401·6	426·5	449·7			
v.....	104·2	208·4	416·8	833·6	1667	
μ.....	379·4	387·2	397·7	417·4	439·7	
v.....	221·4	442·8	885·6	1771	3542	
μ.....	389·7	405·4	421·5	446·5	486·2	

μ_∞ wurde etwas höher angenommen, als der Atomzahl entspricht, da die Sulfosäureionen eine etwas größere Beweglichkeit haben als Carbonsäureionen von gleicher Atomzahl.[3] Aus dem gleichen Grund wurde auch die Beweglichkeit des zweiwertigen Ions etwas höher angesetzt, als der Atomzahl entspricht. Streng genommen haben vielleicht die beiden isomeren einwertigen Ionen etwas verschiedene Beweglichkeit.

---

[1] Noch nicht veröffentlicht.

[2] Mon. f. Ch., *23*, 1126 (1902).

[3] Ostwald, Z. physik. Ch., *2*, 851 (1888); Lehrb. d. allg. Ch., 2. Aufl., II[1], 681 (1893); Wegscheider, Mon. f. Ch., *23*, 339 (1902); Wegscheider und Lux, Mon. f. Ch., *30*, 415, 421 (1909).

Hiervon kann um so mehr abgesehen werden, als zweifellos die Ionisation an der Sulfogruppe gegenüber der an der Carboxylgruppe bei weitem überwiegt.

Die Säure befindet sich offenbar schon bei den größten angewendeten Konzentrationen in dem Gebiet, wo die zweite Dissoziationsstufe merklich ist. Es mußten daher k und s gleichzeitig berechnet werden; dabei ergaben sich Schwierigkeiten. Zunächst schien es wünschenswert, aus den Beobachtungen eine kleinere Anzahl von Wertepaaren von v und μ abzuleiten, die für die weitere Rechnung benutzt werden sollten. Die Anwendung der bei einbasischen Säuren geprüften Interpolationsformeln verbot sich durch den Umstand, daß hier die zweite Dissoziationsstufe sich stark geltend macht. Es wurden daher durch graphische Interpolation unter Vernachlässigung der stark abweichenden Werte der ersten Reihe folgende Wertepaare ermittelt, denen auch gleich die Ergebnisse der Berechnungen beigefügt sind:

v	64	128	256	512	1024	2048	2500	3200
$\mu_{gef.}$	375	382	392	406	426·5	453	465	485 ?
μ_1	374·4	382·7	392·1	406·0	428·5	462·7	475·2	491·8
μ_2	375·8	382·7	390·0	403·4	423·8	455·8	467·4	483·4
μ_3	371·5	381·0	390·8	404·8	426·8	460·5	472·7	489·3
$100\,g_1$	95·91	96·61	95·83	93·29	88·46	80·63	77·76	73·85
$100\,g_2$	0·87	1·73	3·33	6·28	11·33	19·27	22·15	26·08

Da das Massenwirkungsgesetz bei Sulfosäuren in nicht zu hohen Konzentrationen gilt,[1] war die Anwendung der von mir abgeleiteten Formeln zur Berechnung der beiden Dissoziationskonstanten unbedenklich. Jedoch wurden die Werte für $v = 64$ und $v = 128$ weggelassen, weil sich bei ihnen möglicherweise die Anomalie der starken Elektrolyte geltend machen konnte, ferner die Werte für $v = 2500$ und $v = 3200$, da auf diese die Beobachtungsfehler großen Einfluß haben. Die Berechnung von k und s nach der Methode der kleinsten Quadrate führte aber auf negative k-Werte, und zwar auch dann, wenn für g_2 und seinen Differentialquotienten die genaue Formel II benutzt wurde. Daher wurde zunächst ein

[1] Vgl. Wegscheider und Lux, Mon. f. Ch., *30*, 411 (1909).

Näherungswert von k durch Berechnung der s für verschiedene willkürlich gewählte k aufgesucht.[1] Hierbei gaben auch offenbar zu große k-Werte (z. B. $k = 1$) einen Anstieg der s nur von $v = 256$ bis $v = 512$, während beim Übergang auf $v = 1024$ s wieder fiel. Daher konnte vermutet werden, daß schon der Versuchswert für $v = 1024$ merklich zu klein ist. Daher wurden k und s aus den Verdünnungen 256 und 512 nach Gleichung IV gerechnet; so ergab sich $k = 0{\cdot}59975$, $s = 0{\cdot}00014424$. Hiermit wurden die μ_1 erhalten. Die Übereinstimmung mit den gefundenen Werten ist bis $v = 1024$ durchaus ausreichend; die gute Übereinstimmung bei $v = 64$ war eigentlich wegen der Anomalie der starken Elektrolyte nicht zu erwarten. Bei den hohen Verdünnungen sind die berechneten Werte durchwegs zu hoch; diese Abweichungen könnten vielleicht auf den bekannten Einfluß der Verunreinigungen zurückgeführt werden.

Da es aber immerhin etwas willkürlich war, für die Rechnung nur zwei Beobachtungen zu benutzen, wurde den Ursachen des Versagens der Methode der kleinsten Quadrate in der bisher angewendeten Form nachgegangen und dann mit den verbesserten Formeln II, IX, XII bis XIV[1] gerechnet, einmal unter Benutzung der Beobachtungen von $v = 128$ bis $v = 2048$, einmal aus den Beobachtungen für $v = 128$ bis $v = 1024$. Erstere Rechnung gab $k = 0{\cdot}75031$, $10^6 s = 127{\cdot}44$ und daraus die μ_2, letztere $k = 0{\cdot}455$, $10^6 s = 139{\cdot}1$ und daraus die μ_3, g_1 und g_2.

Der Gesamtheit der Beobachtungen entsprechen am besten die μ_2. Doch sind die Abweichungen bei den Verdünnungen 512 und 1024 ziemlich beträchtlich. Ich glaube daher die Konstantenwerte, die den μ_3 zugrunde liegen, bevorzugen zu sollen, welche die Verdünnungen zwischen 128 und 1024 besser darstellen. Auf die Abweichung bei $v = 64$ kann kein Gewicht gelegt werden, weil sie der Anomalie der starken Elektrolyte entspricht, auf die von 2048 aufwärts nicht, weil

[1] Siehe die ungefähr gleichzeitig erscheinende Abhandlung »Über die stufenweise Dissoziation zweibasischer Säuren. III. Mitteilung.« Dort findet sich auch eine andere Art der Berechnung, bei der zuerst s (aus den Beobachtungen bei großer Verdünnung) und daraus k ermittelt wird.

die beobachteten Werte leicht zu klein sein können. Jedenfalls sieht man, daß in diesem Fall die Konstante der zweiten Stufe mit ziemlicher Sicherheit ermittelt werden kann, daß dagegen die Konstante der ersten Stufe sehr unsicher ist. Letzteres ist begreiflich, da schon bei den größten Konzentrationen 96 % der Säure dissoziiert sind.

Die *p*-Sulfobenzoesäure ist eine merklich stärkere Säure als die *m*-Sulfobenzoesäure.[1] Es scheint daher, daß ebenso wie bei den Carbonsäuren auch bei den Sulfosäuren die COOH-Gruppe von der *p*-Stellung aus stärker negativierend wirkt als von der *m*-Stellung.

p-Sulfobenzoe-a-methylestersäure (Lux).

Präparat von M. Furcht.[2] 0·1 *g* konnte durch mehrstündiges Schütteln mit 500 cm^3 Wasser nicht in Lösung gebracht werden. Daher wurde filtriert und der Gehalt des Filtrats durch Verseifen mit salzsäurehaltigem Wasser und Titrieren mit Barytlösung bestimmt. Es ergab sich $v = 1123$. Ebenso wie bei der isomeren *m*-Säure[3] zeigt die Lösung infolge Verseifung eine zeitliche Zunahme der Leitfähigkeit. Die erste Messung wurde 465 Minuten nach dem Eintragen des festen Präparats in das Wasser gemacht. Die Zeiten der folgenden Messungen sind von der Zeit der ersten Messung an gezählt.

$C_8H_8O_5S$, Schmelzpunkt 195°, $\mu_\infty = 378$.

Zeit (Min.).....	0	20	46	76
μ.....	264·3	268·3	272·9	278·7

Die Leitfähigkeit der reinen Estersäure wurde ebenso geschätzt wie bei der entsprechenden *m*-Säure. Es ergab sich $\mu = 220$ und daher $K = 0{\cdot}072$. Der Wert ist etwas höher als der der isomeren *m*-Estersäure, was zu erwarten war.

β-*Chrysensäure* (Lux).

Eine Probe der Säure verdanke ich ihrem Entdecker C. Gräbe.[4]

---

[1] Wegscheider, Mon. f. Ch., *23*, 339 (1902).

[2] Mon. f. Ch., *23*, 1129 (1902).

[3] Wegscheider, Mon. f. Ch., *23*, 342 (1902).

[4] Vgl. Ber. D. ch. G., *33*, 680 (1900); Lieb. Ann., *335*, 129 (1904).

$C_{17}H_{12}O_2$, Schmelzpunkt 114°, $\mu_\infty = 373{\cdot}9$, $K = 0{\cdot}093$.

v.....	1231	1862	2462	3724
μ.....	239·8	262·0	278·2	296·4
$10^5 k$.....	93·1	88·0	87·7	81·4

Die β-Chrysensäure ist eine in benachbarter Stellung phenylierte α-Naphtoesäure. Letztere hat nach Bethmann[1] $K = 0{\cdot}0204$. Der Eintritt der Phenylgruppe in *o*-Stellung erhöht also die Konstante auf das 4·56 fache.

Die isomere Chrysensäure oder *o*-(β-Naphtyl)-benzoesäure, von der Herr Prof. Gräbe ebenfalls eine Probe zur Verfügung gestellt hatte, konnte wegen ihrer großen Schwerlöslichkeit nicht gemessen werden.

Chrysodiphensäure (Lux).

Diese von Gräbe und Gnehm[2] dargestellte Säure verdanke ich ebenfalls Herrn Prof. Gräbe.

$C_{18}H_{12}O_4$, Schmelzpunkt 190°, $\mu_\infty = 373{\cdot}5$, $K = 0{\cdot}16$.

v.....	622·3	1244·6	2489
μ.....	232·0	270·6	313·7
$10^4 k$.....	16·4	15·3	17·7

Die zweite Dissoziationsstufe wird erst bei sehr hohen Verdünnungen merklich. Die Stellung der beiden Carboxyle im Phenyl- und im Naphtalinrest in benachbarter Stellung zur Bindestelle bewirkt also ein ähnliches Verhalten wie die *o*-Stellung in aromatischen Verbindungen.

r-Asparagin-β-äthylestersäure (Lux).

Präparat von E. Frankl.[3]

$C_6H_{11}O_4N$, Schmelzpunkt 200°, $\mu_\infty = 376$.

v.....	75·45	150·9	301·8	603·6	1207
μ.....	8·47	12·01	16·48	21·85	27·44
$10^7 k$.	68·8	69·8	66·5	59·4	47·6

[1] Z. physik. Ch., *5*, 399 (1890).
[2] Ber. D. ch. G., *35*, 2744 (1902); Lieb. Ann., *335*, 113 (1904).
[3] Mon. f. Ch., *27*, 491 (1906).

Man kann aus diesen Zahlen nicht auf die Konstante der Säuredissoziation schließen. Denn das Fallen der Konstante zeigt, daß ein amphoterer Elektrolyt mit ziemlich stark basischen Eigenschaften vorliegt, und in diesem Fall sinkt nach Walker die scheinbare Dissoziationskonstante von zu großen auf zu kleine Werte. Aber jedenfalls ist die Asparaginäthylestersäure eine schwächere Säure als die von Walker gemessene Bernsteinäthylestersäure. Da optisch aktive Stoffe und die zugehörigen Razemkörper dieselbe Leitfähigkeit zeigen, können die Werte mit den von Walden[1] gemessenen der Asparaginsäure[2] und des β-Asparagins[3] verglichen werden. Die Asparaginsäure zeigt als zweibasische Säure eine wesentlich höhere Leitfähigkeit und gibt mit der Verdünnung ansteigende Konstanten; dieses Ansteigen wird aber wahrscheinlich lediglich durch den amphoteren und nicht durch den zweibasischen Charakter bedingt, da ihre Konstante der zweiten Stufe sehr klein ist.[4] Das Asparagin, welches an Stelle der Estergruppe der β-Estersäure die $CONH_2$-Gruppe hat, leitet sehr viel schlechter.

Zusammenfassung.

1. Die Leitfähigkeit einer größeren Anzahl organischer Säuren in wässeriger Lösung bei 25° wird gemessen und die Ergebnisse besprochen. Bei den Aminosäuren liegen sehr verwickelte Verhältnisse vor. Die Gesetze der zweistufigen Dissoziation werden an einer Anzahl von Beispielen bestätigt, u. a. auch an einer Sulfocarbonsäure.

2. Die *i*-Phtalmethylestersäure ist dimorph.

3. $COOCH_3$ in *m*-Stellung erhöht die Dissoziationskonstante auf das 2·13fache, Phenyl in *o*-Stellung (in der α-Naphtoesäure) auf das 4·56fache. $CONH_2$ ist ein schwach negativierender Substituent.

---

[1] Z. physik. Ch., *8*, 481 (1891).

[2] Siehe auch Winkelblech, Z. physik. Ch., *36*, 566 (1901).

[3] Siehe auch Lundén, Z. physik. Ch., *54*, 559 (1906).

[4] Wood, Chem. Zentr., 1914, II, 1302.

4. Es werden weitere Fälle von aromatischen Säuren aufgefunden, bei denen die Faktorenregel nicht stimmt, obwohl nicht die Stellungen 1, 2, 3 oder 1, 2, 6 vorliegen.

5. Es werden weitere Fälle von abnorm kleinen, auf Tautomerie zwischen Carbonsäureformel und Oxylaktonformel zurückzuführenden Dissoziationskonstanten mitgeteilt.

6. Die Methyl- und die Äthylestersäure der 4-Oxyphtalsäure verhalten sich wesentlich verschieden, indem erstere abnorm kleine Dissoziationskonstanten zeigen, letztere dagegen ziemlich normale.

Über die stufenweise Dissoziation zweibasischer Säuren

(III. Mitteilung)

Von

Rud. Wegscheider

w. M. K. Akad.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Februar 1916)

In meiner ersten Mitteilung über diesen Gegenstand[1] habe ich Formeln gegeben, welche gestatten, aus der Leitfähigkeit zweibasischer Säuren die Konstante der zweiten Dissoziationsstufe (s) auszurechnen, wenn die Konstante der ersten Dissoziationsstufe (k) aus den Beobachtungen bei größeren Konzentrationen mit genügender Sicherheit entnommen werden kann. In einer zweiten Mitteilung[2] habe ich Formeln angegeben, mit deren Hilfe man die Konstanten beider Dissoziationsstufen gleichzeitig berechnen kann. Um die ziemlich weitläufige Rechnung möglichst bequem zu machen, wurde für den in Form zweiwertiger Ionen vorhandenen Bruch-

---

[1] Wegscheider, Mon. f. Ch., *23*, 599 (1902). In dieser Abhandlung finden sich die hier mit arabischen Ziffern bezeichneten Gleichungen.

[2] Wegscheider, Mon. f. Ch., *26*, 1235 (1905). In dieser Mitteilung stehen die hier mit römischen Ziffern bezeichneten Gleichungen. Aus Versehen sind dort die Nummern VII und VIII zweimal gebraucht worden. Es werden daher jetzt die Gleichungen für die Differentialquotienten von F wie früher mit VII und VIII, dagegen die Näherungsgleichungen für g_2 und dg_2/ds mit VII' und VIII' bezeichnet. Die Bezifferung der Gleichungen der vorliegenden Mitteilung setzt die Bezifferung der zweiten Mitteilung fort.

teil (g_2) eine Näherungsformel eingeführt. Liegen mehr als zwei Beobachtungen vor, so sind die Konstanten der beiden Dissoziationsstufen nach der Methode der kleinsten Quadrate zu ermitteln; auch hierfür wurden Formeln angegeben, deren Ableitung durch Gründe rechnerischer Bequemlichkeit bestimmt war. Richtigerweise hat man in folgender Art vorzugehen.

Man hat die molekulare Leitfähigkeit (μ) als Funktion der Dissoziationskonstanten $f(k, s)$ darzustellen und dann k und s so zu bestimmen, daß $\Sigma\,[\mu_{\text{gef.}} - f(k, s)]^2$ ein Minimum wird. Nun ist die Gleichung, welche den Zusammenhang zwischen μ, k und s angibt, selbst bei Benutzung der Näherungsformel für g_2 bezüglich μ vom vierten Grad, bei Benutzung des genauen Ausdruckes für g_2 von noch höherem Grad. Daher war zu vermuten, daß die Berechnung von k und s aus der erwähnten Minimumbedingung vielleicht praktisch kaum zu bewältigen, jedenfalls aber äußerst umständlich sein würde. Aus diesem Grund wurde nicht $\Sigma\,[\mu - f(k, s)]^2$ zu einem Minimum gemacht, sondern eine bequem zu behandelnde Funktion $F(\mu, k, s) = 0$ gebildet und k und s so bestimmt, daß ΣF^2 ein Minimum wurde. Diese Formeln wurden auf die Nitrohemipinsäure[1] und auf eine Reihe anderer zweibasischer Säuren angewendet, die in einer ungefähr gleichzeitig erscheinenden Abhandlung »Leitfähigkeitsmessungen an organischen Säuren« behandelt werden. Sie haben sich in der Regel als ausreichend erwiesen. In einem extremen Fall aber (bei der *p*-Sulfobenzoesäure) stieß die Anwendung dieser Formeln auf Schwierigkeiten. Es wurde daher nötig, strengere Formeln abzuleiten.

I. Einführung der genauen Werte für die Menge der zweiwertigen Ionen.

Für g_2 gibt die bisher benutzte Näherungsformel VII′ zu kleine Werte. Das sieht man, wenn man bei ihrer Ableitung ein Glied der Reihenentwicklung mehr berücksichtigt. Man erhält dann

---

[1] Wegscheider und Müller, Mon. f. Ch., *33*, 906 (1912). Es sei hier nachgetragen, daß mit $l_K = 347$, $l_{2A} = 48$ gerechnet wurde.

$$g_2 = \frac{s\,v\,\mu}{2\,s\,v(l_K+l_{2A})+\mu}\left\{1+\frac{2\,s\,v\,\mu\,(l_K+l_{2A}-\mu_\infty)}{[2\,s\,v\,(l_K+l_{2A})+\mu]^2}\right\}. \qquad \text{VII}''$$

Das zweite Glied in der Klammer, welches immer positiv ist, rührt von dem früher nicht berücksichtigten Glied der Reihenentwicklung her. Durch Benutzung eines zu kleinen g_2 wird man zu kleine s und zu große k finden. Indes ist der Fehler der Formel VII′ selbst in extremen Fällen nicht sehr bedeutend. Bei der *p*-Sulfobenzoesäure gibt sie für $v = 2048$ das g_2 um rund 1% zu klein.

Die Einführung des genauen g_2-Wertes in die Rechnung macht keine Schwierigkeit. Die genaue Formel für g_2 ist schon früher gegeben worden (Gleichung II). Man braucht nur noch den genauen Ausdruck für dg_2/ds, welcher an Stelle der Gleichung VIII′ tritt. Setzt man $l_K+l_{2A} = M$, so erhält man

$$\frac{dg_2}{ds} = \frac{v}{2\,s\,v\,M+\mu}\left\{2\,M g_2+\frac{\mu\,(\mu-2\,s\,v\,M)}{2\,s\,v\,M+\mu-4g_2(M-\mu_\infty)}\right\}. \qquad \text{IX}$$

Ob die Anwendung der genauen Formeln nötig ist, wird man beurteilen können, wenn man für die größte Verdünnung g_2 nach Formel VII′ und VII″ ausrechnet. Kann das zweite Glied der Klammer von VII″ vernachlässigt werden, so genügt die Anwendung der Formeln VII′ und VIII′. In einem Fall ist übrigens die Formel VII′ streng richtig, nämlich wenn $l_K+l_{2A} = \mu_\infty$ ist, d. h. wenn die ein- und zweiwertigen Ionen gleiche Beweglichkeit haben. Das trifft aber wohl kaum je zu.[1]

II. Strengere Durchführung der Konstantenermittlung nach der Methode der kleinsten Quadrate.

Trotz Anwendung der genauen g_2-Werte versagte bei der *p*-Sulfobenzoesäure die Konstantenberechnung mit Hilfe der Formeln III, V bis VIII. Als Ursache dieses Versagens wurde der Umstand erkannt, daß ΣF^2 zu einem Minimum gemacht wurde, wobei F durch Gleichung III bestimmt war. Die mit g_2 multiplizierten Glieder in dem negativen Glied von $F(k, s)$

[1] Vgl. Wegscheider, Mon. f. Ch., *23*, 607 (1902).

können nämlich in sehr grober Annäherung gegen μ vernachlässigt werden. Die gewählte Funktion F hat daher ungefähr die Form $F = A - \mu^2$. Wenn man also ΣF^2 zu einem Minimum macht, so kann man in grober Annäherung sagen, daß man statt des Fehlerquadrats von μ das von μ^2 zu einem Minimum macht. Hierdurch erlangen die Beobachtungen in großer Verdünnung einen überwiegenden Einfluß auf das Ergebnis der Rechnung; das ist um so schädlicher, als gerade diese Beobachtungen durch die Versuchsfehler (insbesondere die Verunreinigungen des Präparats und des Wassers) besonders stark beeinflußt werden. Es ergab sich daher die Aufgabe, die Gleichung III durch eine geeignetere zu ersetzen. Die strenge Durchführung der Bedingung

$$\Sigma [\mu - f(k, s)]^2 = \text{Minimum}$$

wurde aber aus dem schon angegebenen Grund nicht ins Auge gefaßt. Dagegen erwies sich folgender Weg als gangbar.

Beschränkt man sich auf Beobachtungen, bei denen g_2 keinen sehr großen Wert (etwa bis $^1/_6$) hat, so muß $2svM$ klein sein gegen μ. Das sieht man, wenn man in Gleichung VII′ näherungsweise $\mu = M$ setzt und daher schreibt

$$g_2 = 1/(2+1/sv).$$

Ist $g_2 \lessgtr {}^1/_6$, so wird $1/sv \gtrless 4$, also wesentlich größer als 2. Man kann daher in ganz grober Annäherung das Glied 2 neben $1/sv$ und daher in Formel VII′ $2svM$ neben μ vernachlässigen. Dann wird aber $g_2 = sv$ oder, mit anderen Worten, g_2 ist annähernd von μ unabhängig. Diese Feststellung führt zu folgender Art des Rechnens. Man löst Gleichung III nach μ auf, wobei man g_2 als von μ unabhängig betrachtet, und macht dann für das so bestimmte μ die Summe der Fehlerquadrate zu einem Minimum. Hierdurch werden natürlich die Gleichungen V und VI nicht geändert, die ja immer gelten, wenn ein Ausdruck von der Form $F^2(k, s)$ ein Minimum werden soll. Dagegen sind die Gleichungen III, VII und VIII durch folgende zu ersetzen:

$$F = -kv\mu_\infty/2 + g_2(2M - \mu_\infty) + \mu_\infty N - \mu, \qquad \text{X}$$

$$\frac{\partial F}{\partial k} = \frac{v\,\mu_\infty}{2}\left[-1+\frac{1}{N}\left(\frac{k\,v}{2}+1\right)\right], \qquad \text{XI}$$

$$\frac{\partial F}{\partial s} = \frac{d\,g_2}{d\,s}\left(2\,M-\mu_\infty+\frac{\mu_\infty\,g_2}{N}\right). \qquad \text{XII}$$

Darin bedeutet $N = +\sqrt{\frac{k^2\,v^2}{4}+k\,v+g_2^2}$.

Von den ganz einwandfreien Formeln unterscheiden sich die vorstehenden nur dadurch, daß bei Bildung des Fehlerquadrats μ durch eine Funktion dargestellt wurde, die selbst noch μ enthält. Dies läuft darauf hinaus, daß zum Teil statt der den zu bestimmenden Konstanten k und s entsprechenden μ die experimentell gefundenen eingesetzt sind. Daher ist das Anwendungsgebiet dieser Formeln nicht auf kleine g_2-Werte beschränkt. Aber immerhin kann bei Verwendung von Beobachtungen mit großem g_2 das Ergebnis der Rechnung etwas verzerrt sein, wenn diese Beobachtungen mit größeren Fehlern behaftet sind.

Die vorstehend gegebenen Formeln sehen verhältnismäßig einfach aus, sind aber für die Rechnung wesentlich unbequemer als die Formeln III, VII, VIII. Bei letzteren reicht man in der Regel mit vierstelligen Logarithmen aus. Dagegen enthalten die Formeln X und XI kleine Differenzen großer Zahlen und machen vielstelliges Rechnen erforderlich. Es ist daher häufig zweckmäßig, sie umzuformen. Eine recht bequeme Gestalt nehmen sie an, wenn $k\,v$ groß ist und g_2^2 dagegen völlig vernachlässigt werden kann. Durch Reihenentwicklung von N erhält man dann statt X und XI

$$F = g_2\,(2\,M-\mu_\infty)+\mu_\infty-\mu-\frac{\mu_\infty}{k\,v}+\frac{2\,\mu_\infty}{k^2\,v^2}-\ldots \qquad \text{XIII}$$

$$\frac{\partial F}{\partial k} = \frac{v\,\mu_\infty}{k^2\,v^2}\left(1-\frac{4}{k\,v}+\frac{15}{k^2\,v^2}-\ldots\right). \qquad \text{XIV}$$

Wenn zwar $k\,v$ groß ist, aber g_2^2 nicht vernachlässigt werden kann, so kann man setzen $\delta = 4\,(k\,v+g_2^2)/k^2\,v^2$ und erhält dann

$$F = g_2(2M - \mu_\infty) - \mu + \frac{\mu_\infty k v}{4}\left(\delta - \frac{\delta^2}{4} + \frac{\delta^3}{8} - \frac{5}{64}\delta^4 + \ldots\right), \quad \ldots \text{XV}$$

$$\frac{\partial F}{\partial k} = \frac{v\mu_\infty}{2}\left\{\frac{2}{kv} - \left(1 + \frac{2}{kv}\right)\cdot \left(\frac{\delta}{2} - \frac{3}{8}\delta^2 + \frac{5}{16}\delta^3 - \frac{35}{128}\delta^4 + \ldots\right)\right\}. \quad \text{XVI}$$

Die Anwendung der in diesem Abschnitte gegebenen Formeln statt der in der zweiten Mitteilung enthaltenen ist nötig, wenn Versuche bei der Rechnung mitverwendet werden, bei denen μ wesentlich größer ist als μ_∞; sie ist aber auch in anderen Fällen zu empfehlen, wenn die Genauigkeit der Beobachtungen bei großer Verdünnung nicht sichergestellt ist.

III. Ermittlung von Näherungswerten für die Konstante der ersten Stufe.

Bei stark dissoziierten Säuren kann bisweilen selbst die Wahl des für die Rechnung von k und s nötigen Näherungswertes von k Schwierigkeiten machen. Lösungen von hoher Konzentration können dann zur Berechnung von k nicht herangezogen werden, da sich bei ihnen die Anomalie der starken Elektrolyte[1] stark bemerkbar machen kann. Wenn nun schon bei mittleren Konzentrationen die Dissoziation der ersten Stufe sehr weitgehend ist, so bieten die Beobachtungen keinen sicheren Anhaltspunkt für die Wahl von k auf Grund der einstufigen Rechnung. In solchen Fällen kann man von der Erscheinung[2] Gebrauch machen, daß die s-Werte einen mit der Verdünnung ansteigenden Gang zeigen, wenn man bei ihrer Berechnung zu große k-Werte benutzt, während bei zu kleinen k-Werten der umgekehrte Gang eintritt. Man berechnet daher aus den Versuchen für mehrere Konzentrationen und mehrere willkürlich angenommene k-Werte die s-Werte nach Gleichung 9, was ziemlich rasch geht. Durch den Gang der s

[1] Vgl. Wegscheider, Z. physik. Ch., *69*, 608 (1909).

[2] Wegscheider, Mon. f. Ch., *23*, 638 (1902).

erfährt man, ob das betreffende k zu groß oder zu klein ist. In dieser Weise habe ich einen Näherungswert für die *p*-Sulfobenzoesäure ermittelt.

IV. Anderes Rechenverfahren für stark dissoziierte Säuren.

Die Schwierigkeit, bei stark dissoziierten Säuren einen geeigneten Näherungswert von k zu wählen, kann auch in anderer Weise umgangen werden, und zwar, indem man das in der ersten Mitteilung entwickelte Rechenverfahren umkehrt. Statt aus den Beobachtungen in konzentrierter Lösung k abzuleiten und mit Hilfe dieses k s zu berechnen, kann man aus den Beobachtungen in verdünnten Lösungen s berechnen[1] und dieses s zur Berechnung von k verwenden. Dieser Gang ist möglich, wenn man für die Beobachtungen in verdünnter Lösung voraussetzen darf, daß die Dissoziation der ersten Stufe nahezu vollständig ist. Wenn der undissoziierte Anteil gleich Null gesetzt werden darf, so ist $g_1+g_2=1$. Dann gehen die Formeln 4 und 2 über in

$$\mu = (1-g_2)\,\mu_\infty + 2\,g_2\,M. \qquad \text{XVII}$$

$$s = g_2\,(1+g_2)/(1-g_2)\,v. \qquad \text{XVIII}$$

Aus XVII folgt

$$g_2 = (\mu-\mu_\infty)/(2\,M-\mu_\infty). \qquad \text{XIX}$$

Durch Einsetzung des aus XIX berechneten Wertes von g_2 in XVIII erhält man s. Da bei dieser Rechnung k gleich unendlich gesetzt, also jedenfalls zu groß gewählt ist, so ist ein mit der Verdünnung etwas steigender Gang des s zu erwarten. Ein Absinken der s deutet einen stärkeren Einfluß der Versuchsfehler an. Steigen also die s an, so ist als endgültiger Wert der Grenzwert zu wählen, dem sich die s bei steigender Verdünnung nähern. Tritt am Schluß wieder ein Sinken ein, so ist der höchste Wert zu wählen.

---

[1] Dies hat zuerst Luther (Z. f. El., *13*, 294 [1907]) getan. Siehe auch Jellinek, Z. physik. Ch., *86*, 321 (1911); Drucker, Z. f. El., *17*, 398 (1911); Holmberg, J. pr. Ch. N. F. *84*, 160 (1911). In diesen Abhandlungen finden sich in anderer Form die hier als XVII bis XIX bezeichneten Formeln.

Der weitere Gang der Rechnung ist dann folgender. Man setzt den aus Gleichung 4 folgenden Wert von g_2 in Gleichung 2 ein und löst die so entstehende quadratische Gleichung nach der einzigen darin vorkommenden Unbekannten g_1 auf. Setzt man $a = \mu_\infty (M - \mu_\infty)$, $b = \mu (2\mu_\infty - M) + 2M^2 s v$, $c = \mu^2$, $\tan^2 \varphi = 4ac/b^2$, so erhält man

$$g_1 = \frac{b}{2a}\left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4ac}{b^2}}\right) = \frac{b \sin^2 \varphi/2}{a \cos \varphi}. \qquad \text{XX}$$

In der Regel ist die trigonometrische Form der Lösung anzuwenden, da $\tan^2 \varphi$ ziemlich klein ist und g_1 genau gerechnet werden muß. Denn für die Ausrechnung des k braucht man $1 - g_1 - g_2$. Bei stark dissoziierten Säuren ist aber $g_1 + g_2$ nahezu gleich Eins. Die Reihenentwicklung der Wurzel unter Berücksichtigung der drei ersten Glieder führt auf die Näherungsformel

$$g_1 = \frac{c}{b}\left(1 - \frac{ac}{b^2}\right), \qquad \text{XXI}$$

welche aber häufig nicht genau genug ist. Ist $M = \mu_\infty$, so erhält man die noch einfachere und in diesem Fall genaue Formel

$$g_1 = \frac{c}{b}. \qquad \text{XXII}$$

Hat man g_1, so ergibt sich g_2 aus

$$g_2 = (\mu - g_1 \mu_\infty)/2M \qquad \text{XXIII}$$

und k aus Gleichung 1.

Als Zahlenbeispiel für diese Art des Rechnens setze ich die Messungen an der *p*-Sulfobenzoesäure her, die bei gleichzeitiger Berechnung beider Konstanten aus den Beobachtungen für $v = 128$ bis $v = 1024$ auf $k = 0{\cdot}455$, $10^6 s = 139{\cdot}1$ führen. $\mu_\infty = 380$, $M = 400$.

v	64	128	256	512	1024	2048	2500	3200
$\mu_{gef.}$	375	382	392	406	426·5	453	465	485
$10^6 s$ nach XVIII	—	—	—	137	135	121	122	130
$10^3 k$ nach XX u. 1.	658	482	823	1259	684	26	—	—

Für die Rechnung des k wurde wegen des Fallens der s $10^6 s = 137$ gesetzt. Die erhaltenen k-Werte schwanken sehr, so daß nur die Größenordnung (ungefähr $0 \cdot 6$) aus den Zahlen entnommen werden kann. Das ist begreiflich, da schon bei der höchsten Konzentration ungefähr 97% der Säure dissoziiert sind. Diese Art der Rechnung zeigt sehr deutlich, daß die Beobachtungen für eine einigermaßen genaue Berechnung von k nicht geeignet sind; bei der Rechnung beider Konstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate tritt dies nicht zutage.

Zusammenfassung.

Die früher angegebenen Verfahren zur Berechnung der Konstanten beider Dissoziationsstufen bei zweibasischen Säuren aus der Leitfähigkeit werden ergänzt durch die Formeln für die Einführung des genauen Wertes der Konzentration der zweiwertigen Anionen bei der gleichzeitigen Berechnung beider Dissoziationskonstanten, ferner durch verbesserte Formeln für die Rechnung dieser Konstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate und durch ein bei stark dissoziierten Säuren anwendbares Verfahren, bei dem zuerst die Konstante der zweiten Dissoziationsstufe aus den Beobachtungen bei großer Verdünnung und erst mit deren Hilfe die Konstante der ersten Dissoziationsstufe gerechnet wird.

Über die elektrolytische Dissoziation dreibasischer Säuren und ihrer Estersäuren

Von

Rud. Wegscheider

w. M. K. Akad.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Februar 1916)

Die Grundlage der Lehre von der elektrolytischen Dissoziation zwei- und mehrbasischer Säuren bildet die von Ostwald herrührende Erkenntnis, daß diese Dissoziation stufenweise erfolgt. Ich[1] habe dann gezeigt, daß man bei genügend stark dissoziierten zweibasischen Säuren die Konstanten der beiden Dissoziationsstufen aus der Leitfähigkeit der freien Säure berechnen kann. Bei unsymmetrischen zweibasischen Säuren ist die Konstante der ersten Stufe gleich der Summe der Konstanten der beiden möglichen Dissoziationen der ersten Stufe.[2] Dagegen steht die Gesamtkonstante der zweiten Dissoziationsstufe zu den Konstanten der beiden wirklich auf-

---

[1] Mon. f. Ch., *23*, 599 (1902); *26*, 1235 [1905), und eine jetzt erscheinende dritte Mitteilung. Vgl. auch Wegscheider und Müller, Mon. f. Ch., *33*, 906 (1912); Wegscheider, Z. f. El., *20*, 18 (1914); Drucker, Z. f. El., *20*, 83 (1914). Gegenüber dieser Äußerung Drucker's möchte ich hervorheben, daß vor mir niemand gezeigt hat, daß die Dissoziation zweibasischer Säuren sich durch die zweistufige Dissoziation völlig darstellen läßt. Denn die Ermittlung der Konstanten der zweiten Stufe durch die Untersuchung der sauren Salze hat nicht gezeigt, daß die Dissoziation der Säuren durch diese Konstanten darstellbar ist.

[2] Wegscheider, Mon. f. Ch., *16*, 153 (1895).

tretenden Dissoziationen der zweiten Stufe in einem verwickelteren Verhältnis.[1]

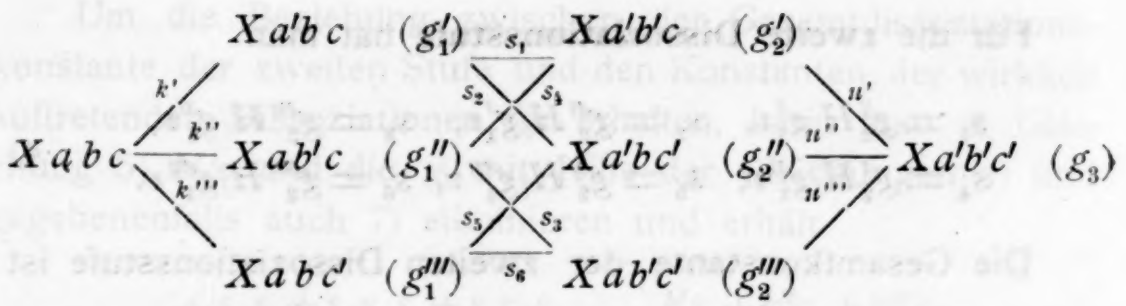
Bei dreibasischen Säuren kommt noch eine dritte Dissoziationsstufe hinzu. Da nach einem von Ostwald zuerst ausgesprochenen Gedanken vorhandene elektrische Ladungen die weitere Dissoziation erschweren und schon die zweite Dissoziationsstufe sich in den meisten Fällen erst in größerer Verdünnung bemerkbar macht, wird die dritte Dissoziationsstufe bei den für Leitfähigkeitsmessungen gewöhnlich benutzten Verdünnungen nur selten nachweisbar sein. Man kann daher bei ihnen meistens die Gesamtkonstanten der ersten und zweiten Dissoziationsstufe nach den Formeln für zweibasische Säuren rechnen, was ich in einigen Fällen schon getan habe. Hiermit ist für symmetrische dreibasische Säuren die ganze Frage erledigt, wenn die dritte Dissoziationsstufe vernachlässigt werden kann. Für unsymmetrische dreibasische Säuren kommen dagegen noch die Beziehungen zwischen den Gesamtkonstanten der beiden Dissoziationsstufen und den Konstanten der wirklich auftretenden Dissoziationen in Betracht. Diese sind naturgemäß zum Teil anders als bei zweibasischen Säuren. Messungen, welche Herr Dr. N. L. Müller in meinem Laboratorium an der Trimellithsäure und ihren Estersäuren ausführte, veranlaßten mich, diese Beziehungen abzuleiten.

Die Dissoziation dreibasischer Säuren.

Dreibasische Säuren lassen sich von einer Stammsubstanz XH_3 durch Ersatz der Wasserstoffe durch die sauren Gruppen a, b, c ableiten. Diese sollen sich bei der elektrolytischen Dissoziation durch Abgabe von Wasserstoffionen in die geladenen Reste a', b', c' verwandeln. Mit diesen Bezeichnungen lassen sich die in Betracht kommenden Dissoziationen durch folgendes Schema wiedergeben. Den Formeln sind in Klammer die Zeichen für die Mengen dieser Molekelarten in Bruchteilen der angewendeten Säure beigesetzt, den Strichen, welche die möglichen Dissoziationen andeuten, die Bezeichnungen der zugehörigen Gleichgewichtskonstanten.

---

[1] Gleichungen 15, 16 bei Wegscheider, Mon. f. Ch., *23*, 618 (1902).



Die Menge der Wasserstoffionen, die aus einem Mol Säure entstehen, ist

$$H = g_1' + g_1'' + g_1''' + 2(g_2' + g_2'' + g_2''') + 3g_3,$$

der von einem Mol undissoziiert bleibende Anteil

$$U = 1 - g_1' - g_1'' - g_1''' - g_2' - g_2'' - g_2''' - g_3.$$

Mit diesen Bezeichnungen hat man für die **Dissoziation der ersten Stufe** die Bedingungen

$$k' = g_1' H/Uv,\ k'' = g_1'' H/Uv,\ k''' = g_1''' H/Uv. \qquad 1)$$

v ist das Volum für ein Mol. Aus diesen Gleichungen folgt

$$k = k' + k'' + k'''. \qquad 2)$$

In gleicher Weise kann man für Säuren von beliebiger Basizität nachweisen, daß die Gesamtdissoziationskonstante der ersten Stufe gleich ist der Summe der Dissoziationskonstanten der einzelnen möglichen Dissoziationen. Von diesem Satz habe ich schon früher Gebrauch gemacht.[1]

Sind zwei saure Gruppen b und c einer dreibasischen Säure einander völlig (auch in bezug auf die Stellung in der Molekel) gleich, so fallen in den vorstehenden Formeln g_1''', g_2'' und k''' weg. Wenn die Ostwald'sche Faktorenregel gilt, so ist dann k'' doppelt so groß als das k'' im Fall dreier verschiedener Gruppen a, b, c.

Das Verhältnis der Mengen der isomeren einwertigen Ionen ist (auch bei mehr als dreibasischen Säuren) gegeben durch

$$g_1' : g_1'' : g_1''' = k' : k'' : k'''. \qquad 3)$$

Es ist, wie man sieht, von der Verdünnung unabhängig.

---

[1] Mon. f. Ch., *23*, 303 (1902).

Für die **zweite Dissoziationsstufe** hat man

$$s_1 = g_2' H/g_1' v, \quad s_2 = g_2'' H/g_1' v, \quad s_3 = g_2''' H/g_1'' v,$$
$$s_4 = g_2' H/g_1'' v, \quad s_5 = g_2'' H/g_1''' v, \quad s_6 = g_2''' H/g_1''' v. \qquad 4)$$

Die Gesamtkonstante der zweiten Dissoziationsstufe ist

$$s = (g_2'+g_2''+g_2''')H/(g_1'+g_1''+g_1''')v. \qquad 5)$$

Das Mengenverhältnis der isomeren zweiwertigen Ionen ist gegeben durch

$$g_2' : g_2'' : g_2''' = g_1' s_1 : g_1' s_2 : g_1'' s_3 = g_1'' s_4 : g_1''' s_5 : g_1''' s_6$$

und wegen der Beziehungen zwischen den g_1 und k (Gleichung 7) auch durch

$$g_2' : g_2'' : g_2''' = k' s_1 : k' s_2 : k'' s_3 = k'' s_4 : k''' s_5 : k''' s_6. \qquad 6)$$

Auch das Mengenverhältnis der zweiwertigen Ionen ist von der Verdünnung unabhängig.

Abgesehen vom Lösungsmittel hat man acht Konzentrationen. Zwei Gleichungen zwischen diesen Konzentrationen werden durch das Gesetz von der Erhaltung der Masse, beziehungsweise durch die Elektroneutralität der Lösung geliefert. Da es außerdem neun Gleichgewichtsbedingungen gibt (Gleichungen 1 und 4), so sind von den neun Gleichgewichtskonstanten drei durch die übrigen bestimmt. Durch Division der entsprechenden Gleichgewichtsbedingungen erhält man die auch beim Auftreten der dritten Dissoziationsstufe gültigen Beziehungen

$$s_1/s_4 = g_1''/g_1' = k''/k', \quad s_2/s_5 = g_1'''/g_1' = k'''/k',$$
$$s_3/s_6 = g_1'''/g_1'' = k'''/k''. \qquad 7)$$

Hierdurch können drei Gleichgewichtskonstanten eliminiert werden. Von anderen Formen der Beziehungen zwischen den Konstanten sei die erwähnt, welche durch Multiplikation der ersten und dritten Gleichung von 7) und Division durch die zweite entsteht:

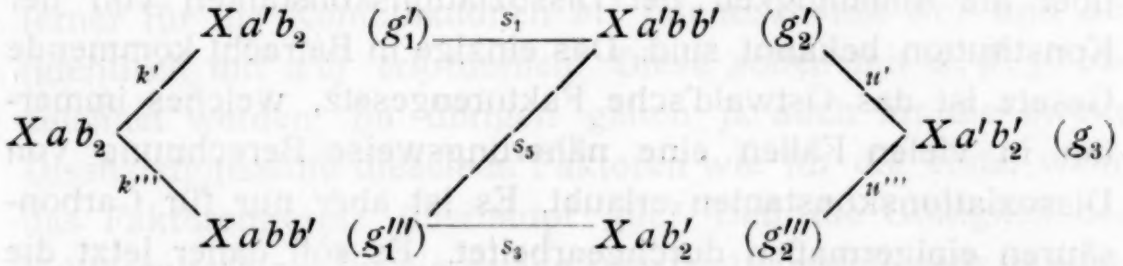
$$s_1 s_3 s_5 = s_2 s_4 s_6. \qquad 8)$$

Um die Beziehung zwischen der Gesamtdissoziationskonstante der zweiten Stufe und den Konstanten der wirklich auftretenden Dissoziationen zu erhalten, kann man in Gleichung 5) H/v und die g mit Hilfe der Gleichungen 4) und gegebenenfalls auch 7) eliminieren und erhält

$$s = \frac{s_1 s_4 s_5 + s_2 s_4 s_5 + s_1 s_3 s_5}{s_4 s_5 + s_2 s_4 + s_1 s_5} = \frac{k' s_1 + k'' s_3 + k''' s_5}{k' + k'' + k'''}. \qquad 9)$$

Diese Gleichungen können mittels der Gleichungen 7) und 8) noch auf andere Formen gebracht werden. Der Fall der zweibasischen Säuren geht daraus durch $k''' = 0$, $s_2 = s_3 = 0$ hervor.

Sind zwei saure Gruppen (etwa b und c) völlig gleichwertig, so werden identisch s_1 mit s_2, s_3 mit s_6, s_4 mit s_5, g_1'' mit g_1''' und g_2' mit g_2''. Das Dissoziationsschema vereinfacht sich auf



und man erhält statt der Gleichungen 5 bis 9

$$s = (g_2' + g_2''') H/(g_1' + g_1''')v, \qquad 10)$$

$$g_2' : g_2''' = s_1 k' : s_3 k''' = s_5 : s_3, \qquad 11)$$

$$s_1 : s_5 = k''' : k', \qquad 12)$$

$$s = s_1 (s_3 + s_5)/(s_1 + s_5) = (k' s_1 + k''' s_3)/(k' + k'''). \qquad 13)$$

Wegen des veränderten Aufbaues des Dissoziationsschemas ist diese Gleichung nicht ein spezieller Fall von Gleichung 9, sondern davon abweichend.

Für die **dritte Dissoziationsstufe** hat man

$$u' = g_3 H/g_2' v, \; u'' = g_3 H/g_2'' v, \; u''' = g_3 H/g_2''' v \qquad 14)$$

und unter Berücksichtigung von 6)

$$u' : u'' : u''' = 1/k' s_1 : 1/k' s_2 : 1/k'' s_3. \qquad 15)$$

Es kommt also durch die dritte Dissoziationsstufe nur eine unabhängige Konstante hinzu, wie es ja sein muß, da nur eine Molekelart zuwächst.

Die Gesamtkonstante der dritten Dissoziationsstufe ist

$$u = g_3 H/(g_2' + g_2'' + g_2''')v. \qquad 16)$$

Unter Berücksichtigung von 14), 6) und 15) folgt daraus

$$1/u = 1/u' + 1/u'' + 1/u'''$$

oder

$$u = u'u''u'''/(u'u'' + u'u''' + u''u'''). \qquad 17)$$

Berechnung von Dissoziationskonstanten und Beziehungen zu den Dissoziationskonstanten der Estersäuren bei dreibasischen Säuren.

Diese Fragen können nur behandelt werden, wenn Gesetze über die Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten von der Konstitution bekannt sind. Das einzige in Betracht kommende Gesetz ist das Ostwald'sche Faktorengesetz, welches immerhin in vielen Fällen eine näherungsweise Berechnung von Dissoziationskonstanten erlaubt. Es ist aber nur für Carbonsäuren einigermaßen durchgearbeitet. Es soll daher jetzt die beschränkende Annahme eingeführt werden, daß die drei sauren Gruppen gleich (also z. B. drei Carboxyle), aber im allgemeinen vermöge ihrer Stellung in der Molekel ungleichwertig sein sollen. Bezeichnet man wieder eine dreibasische Säure mit $Xabc$, so sind zur Berechnung der Dissoziationskonstanten der Säure erforderlich die Konstanten der drei einwertigen Säuren XH_2a, XH_2b, XH_2c; diese sollen mit A, B, C bezeichnet werden.[1] Ferner müssen bekannt sein die Faktoren der gegenseitigen Beeinflussung der sauren Gruppen. Diese Faktoren hängen von der Stellung ab. Bei gleicher Stellung aber müssen sie gleich sein, wenn die Faktorenregel in ihrer bisherigen Form anwendbar sein soll. Es wird daher die Beeinflussung der Gruppe a durch b ebenso groß sein wie die

[1] Wenn die drei Wasserstoffatome gleichwertig sind, wie es im nichtsubstituierten Benzol der Fall ist, so ist $A = B = C$.

Beeinflussung der Gruppe b durch a.[1] Es soll der Faktor der gegenseitigen Beeinflussung von a und b mit α, der der Beeinflussung von b und c mit β, der der Beeinflussung von c und a mit γ bezeichnet werden. Nach den bisherigen Erfahrungen[2] ist im Fall der Gültigkeit des Faktorengesetzes der Einfluß eines methylierten oder äthylierten Carboxyls auf die Dissoziationskonstante eines anderen Carboxyls vom Einfluß eines freien Carboxyls nur wenig verschieden. Es soll daher bei den Estersäuren die nur näherungsweise richtige Voraussetzung gemacht werden, daß die Faktoren der durch Methyl oder Äthyl veresterten Carboxyle denen der freien Carboxyle gleich seien.

Für die Berechnung der Konstanten der zweiten Dissoziationsstufe sind außer diesen Faktoren noch die Faktoren für die Beeinflussung des a durch das ionisierte b', beziehungsweise der damit identische für die Beeinflussung von a' durch b, ferner für die Kombinationen bc' (identisch mit $b'c$) und ac' (identisch mit $a'c$) erforderlich. Diese sollen mit α', β', γ' bezeichnet werden. Im übrigen gelten ja auch für die zweite Dissoziationsstufe dieselben Faktoren wie für die erste, wenn das Faktorengesetz überhaupt gilt.[3] Daß die Gültigkeit des Faktorengesetzes für die zweite Dissoziationsstufe sehr zweifelhaft ist, soll aber ausdrücklich betont werden.

Es sei bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, daß die Annahme, das Faktorengesetz gelte auch für die zweite Dissoziationsstufe, zu der Folgerung führt, daß beim Übergang von Säuren mit verschieden gebundenen Carboxylen zu solchen mit gleichwertigen Carboxylen ein Sprung stattfindet. Für den einfachsten Fall der zweibasischen Säuren ergibt sich das in folgender Weise. Man hat bei einer unsymmetrischen Säure die beiden Dissoziationen zweiter Stufe $Xab' \rightleftarrows Xa'b'$ und $Xa'b \rightleftarrows Xa'b'$, denen die Konstanten $s' = A\alpha'$ und $s'' = B\alpha'$ entsprechen. Daraus folgt als Gesamtkonstante der zweiten Stufe $s = s's''/(s'+s'') = AB\alpha'/(A+B)$. Wird die

[1] Das würde nicht gelten, wenn die Gruppen a und b verschieden wären, z. B. eine Carboxyl- und eine Sulfogruppe.

[2] **Wegscheider**, Mon. f. Ch., *16*, 155 (1895); *23*, 290, 346 (1902).

[3] Wegscheider, Mon. f. Ch., *23*, 656 (1902).

Säure symmetrisch, so wird $A = B$. Die Formel für unsymmetrische Säuren führt daher beim Übergang zu den symmetrischen auf $s = A\alpha'/2$. Wendet man dagegen die Faktorenregel direkt auf die Dissoziation $Xaa' \rightleftarrows Xa_2'$ an, so folgt $s = A\alpha'$, also doppelt so groß. Ähnlich steht es, wie man sich leicht überzeugt (z. B. durch den Vergleich der nachfolgenden Formeln 20 und 29), auch bei der zweiten Dissoziationsstufe dreibasischer Säuren. Dieser scheinbare Widerspruch beweist nichts gegen die Anwendbarkeit der Faktorenregel auf die zweite Dissoziationsstufe, da ja kein stetiger Übergang von den unsymmetrischen zu den symmetrischen Säuren existiert. Aber diese Ausdehnung der Faktorenregel würde widerlegt sein, wenn experimentell gezeigt werden könnte, daß der aus der Faktorenregel folgende Sprung beim Übergang von ungleichwertigen zu gleichwertigen Carboxylen nicht auftritt.

Freie Säure. Man hat

$$k' = A\alpha\gamma,\quad k'' = B\alpha\beta,\quad k''' = C\beta\gamma,\quad k = k'+k''+k''', \tag{18}$$

$$s_1 = B\alpha'\beta,\ s_2 = C\gamma'\beta,\ s_3 = C\gamma\beta',\ s_4 = A\alpha'\gamma,\quad s_5 = A\alpha\gamma',\ s_6 = B\alpha\beta' \tag{19}$$

und wegen 9)

$$s = \frac{\alpha\beta\gamma(AB\alpha'+AC\gamma'+BC\beta')}{A\alpha\gamma+B\alpha\beta+C\beta\gamma}. \tag{20}$$

Der Nenner dieses Ausdruckes ist mit k identisch. Das Mengenverhältnis der isomeren zweiwertigen Ionen wird dann

$$g_2' : g_2'' : g_2''' = AB\alpha' : AC\gamma' : BC\beta'. \tag{20a}$$

Monoestersäuren. Ihre Dissoziationskonstanten sollen durch die Indices a, b, c unterschieden werden, je nachdem an a, b, c Veresterung eingetreten ist. Für die erste Stufe hat man

$$k_a = B\alpha\beta+C\beta\gamma = k''+k''',\ k_b = A\alpha\gamma+C\beta\gamma = k'+k''',\quad k_c = A\alpha\gamma+B\alpha\beta = k'+k''. \tag{21}$$

Daraus folgt

$$k_a+k_b+k_c = 2k. \tag{21a}$$

In Worten: Bei Gültigkeit des Faktorengesetzes ist die *Summe der Dissoziationskonstanten der ersten Stufe der drei Monoestersäuren ungefähr gleich der doppelten Dissoziationskonstante erster Stufe der freien Säure.*

Was die Konstanten der zweiten Stufe betrifft, so sind die Konstanten der zwei möglichen Dissoziationen bei der Estersäure mit verestertem *a* identisch mit s_3 und s_6, bei verestertem *b* identisch mit s_2 und s_5, bei verestertem *c* identisch mit s_1 und s_4. Da die Monoestersäuren zweibasische Säuren sind, gilt für ihre Gesamtdissoziationskonstanten der zweiten Stufe die Gleichung[1] $s = s's''/(s'+s'')$. Daher erhält man als Gesamtdissoziationskonstanten der zweiten Stufe

$$s_a = BC\alpha\beta'\gamma/(B\alpha+C\gamma),$$
$$s_b = AC\alpha\beta\gamma'/(A\alpha+C\beta), \qquad 22)$$
$$s_c = AB\alpha'\beta\gamma/(A\gamma+B\beta).$$

Diestersäuren. Diese sind einbasische Säuren, deren Konstanten bei den hier gemachten Voraussetzungen identisch sein sollen mit den drei Dissoziationskonstanten der ersten Stufe der freien Säure. Es soll sein

$$k_{ab} = k''', \; k_{ac} = k'', \; k_{bc} = k'. \qquad 23)$$

Die Indices der *k* geben wieder die in der Estersäure veresterten Gruppen an.

Daraus folgt: Bei Gültigkeit des Faktorengesetzes ist *die Summe der Dissoziationskonstanten erster Stufe der drei isomeren Diestersäuren ungefähr gleich der Dissoziationskonstante erster Stufe der freien Säure.*

Andere Beziehungen zwischen Dissoziationskonstanten. Die Berechnung der Dissoziationskonstanten der zweiten Stufe mit Hilfe von Faktoren[2] wird im allgemeinen noch weniger genau auszuführen sein als die der ersten Stufe, da der Faktor für COO' als Substituent ziemlich stark zu schwanken scheint. Daher haben auch Beziehungen Interesse, die zwar auch die Gültigkeit eines Faktorengesetzes voraussetzen, welche aber

---

[1] Wegscheider, Mon. f. Ch., *23*, 618 (1902).

[2] Vgl. Wegscheider, Mon. f. Ch., *23*, 650 (1902).

experimentell bestimmbare Dissoziationskonstanten unter möglichst geringer Benutzung von Faktoren für Substituenten und insbesondere unter Eliminierung der Faktoren α', β', γ' miteinander verknüpfen. Denn sie können zutreffen, sobald bei den in den Formeln vorkommenden Stoffen eine Faktorenregel für die Dissoziationskonstanten gilt, wenn auch etwa die Faktoren von den bei anderen Stoffen geltenden abweichen. Solche Beziehungen sind die beiden schon erwähnten Summenregeln für die Dissoziationskonstanten erster Stufe der Mono- und der Diestersäuren. Eine Beziehung zwischen den Konstanten der zweiten Stufe der Säure und der Monoestersäuren erhält man in folgender Weise. Man hat

$$1/s_c = 1/s_1 + 1/s_4 = (1+k''/k')/s_1$$

(wegen Gleichung 7), daher $s_1 = s_c(1+k''/k')$, und ähnliche Ausdrücke für s_3 und s_5. Führt man diese Gleichungen in 9) ein, so erhält man

$$s = \frac{(k'+k'')\,s_c + (k''+k''')\,s_a + (k'+k''')\,s_b}{k'+k''+k'''} = \\ = \frac{k_c s_c + k_a s_a + k_b s_b}{k}. \quad 24)$$

Die zweite Form geht aus der ersten mit Hilfe der Gleichung 21 und 18 hervor. Mit Benutzung der eben erwähnten Werte für s_1 usw. erhält man ferner aus 6)

$$g_2' : g_2'' : g_2''' = s_c(k'+k'') : s_b(k'+k''') : s_a(k''+k''') = \\ = s_c k_c : s_b k_b : s_a k_a. \quad 25)$$

Diese Formel gestattet die Mengenverhältnisse der isomeren zweiwertigen Ionen der Säure aus den Dissoziationskonstanten der Monoestersäuren zu berechnen. In die erste Form dieser Formel kann man statt der k' usw. auch die Dissoziationskonstanten der Diestersäuren einführen (Geichung 23). Wenn man die gleiche Substitution macht, so stellen die Gleichungen 21 Beziehungen zwischen den Dissoziationskonstanten erster Stufe der Mono- und Diestersäuren dar. Beim Auflösen nach den Konstanten der Diestersäuren erhält man

$$k_{bc} = (k_b+k_c-k_a)/2,\ k_{ac} = (k_a+k_c-k_b)/2,\ k_{ab} = (k_a+k_b-k_c)/2. \\ \ldots 26)$$

Formeln für den Fall zweier gleichwertiger saurer Gruppen. Sind die Gruppen b und c gleichwertig, so ist $\alpha = \gamma$, $\alpha' = \gamma'$, $B = C$. Statt der Gleichungen 18 bis 21 erhält man

$$k' = A\alpha^2,\ k''' = 2B\alpha\beta,\ k = k'+k''', \tag{27}$$

$$s_1 = 2B\alpha'\beta,\ s_3 = B\alpha\beta',\ s_5 = A\alpha\alpha', \tag{28}$$

$$s = \frac{2\alpha\beta B(A\alpha'+B\beta')}{A\alpha+2B\beta}, \tag{29}$$

$$k_a = 2B\alpha\beta = k''',\ k_b = A\alpha^2+B\alpha\beta = k'+k'''/2. \tag{30}$$

Daraus folgt $2k = k_a+2k_b$. Es bleibt also auch hier die Regel bestehen, daß die doppelte Dissoziationskonstante der Säure gleich ist der Summe der Konstanten der drei Monoestersäuren. Nur sind in diesem Fall zwei Monoestersäuren identisch.

Die Monoestersäure mit verestertem a hat nur eine Konstante der zweiten Stufe, welche gleich ist s_3. Der Monoestersäure mit verestertem b entsprechen zwei Konstanten der zweiten Stufe, welche die Werte s_5 und $s_1/2$ haben. Daher ist 22) zu ersetzen durch

$$s_a = B\alpha\beta',\ s_b = AB\alpha\beta\alpha'/(A\alpha+B\beta). \tag{31}$$

Statt 23) kommt

$$k_{ab} = k'''/2,\ k_{bb} = k'. \tag{32}$$

Es ist also die Dissoziationskonstante der Säure wieder gleich der Summe der Konstanten der drei Diestersäuren, indem die Estersäure mit verestertem a und b doppelt einzusetzen ist. Statt 24) bis 26) erhält man

$$s = \frac{k'''s_a+(2k'+k''')s_b}{k'+k'''} = \frac{k_as_a+2k_bs_b}{k}, \tag{33}$$

$$g_2' : g_2''' = (2k'+k''')s_b : k'''s_a = 2k_bs_b : k_as_a, \tag{34}$$

$$2k_{ab} = k_a,\ 2k_{bb} = 2k_b-k_a. \tag{35}$$

Prüfung der Formeln. Es werden die Beobachtungen an der Trimellithsäure und ihren Methylestersäuren verwendet.[1] Die Trimellithsäure gehört nicht zu den Säuren, bei denen größere Abweichungen von der Faktorenregel vorherzusehen waren.[2] Es zeigte sich aber, daß die bisher angenommenen Faktoren nur zum Teil befriedigende Werte geben. Für den Einfluß der COOH- und der $COOCH_3$-Gruppe wurden die von mir für die COOH-Gruppe abgeleiteten Faktoren,[3] für den Einfluß der COO′-Gruppe ebenfalls die von mir geschätzten Faktoren[4] benutzt. Versteht man unter *a, b, c* die Carboxyle in den Stellungen 1, 2, 4, so ist

$$\alpha = 10.2,\ \beta = 2.39,\ \gamma = 2.62,$$
$$\alpha' = 0{\cdot}06,\ \beta' = 0{\cdot}33,\ \gamma' = 0{\cdot}63,$$

ferner

$$A = B = C = 6 \times 10^{-5}.$$

Außer den nach den hier gegebenen Formeln berechneten Konstanten sind auch jene angeführt, die man erhält, wenn man die Faktoren der $COOCH_3$-Gruppe nicht denen der COOH-Gruppe gleich setzt, sondern ihre experimentell ermittelten Werte einsetzt, also für $COOCH_3$ in *o*-Stellung 11, in *p*-Stellung 2.8,[5] in *m*-Stellung 2.13.[6] Die so berechneten Konstanten sind mit *k*, beziehungsweise *s* »aus den Faktoren« bezeichnet.[7] Die Unterschiede dieser berechneten Werte gegenüber den anderen sind naturgemäß nicht bedeutend. Die gefundenen und berechneten Werte sind folgende:

---

[1] Die Beobachtungen werden in einer ungefähr gleichzeitig erscheinenden Abhandlung »Leitfähigkeitsmessungen an organischen Säuren« mitgeteilt.

[2] Vgl. Wegscheider, Mon. f. Ch., *23*, 313 (1902).

[3] A. a. O., p. 303.

[4] A. a. O., p. 652.

[5] Wegscheider, a. a. O., p. 290.

[6] Nach der Messung der *i*-Phtalmethylestersäure; siehe die ungefähr gleichzeitig erscheinende Mitteilung »Leitfähigkeitsmessungen an organischen Säuren«.

[7] Bei der Berechnung von *s* sind mit Hilfe der Faktoren zuerst die *s* der einzelnen verschiedenen Dissoziationen und dann bei Trimellithsäure nach 9), bei den Monoestersäuren nach der Formel für zweibasische Säuren die Gesamtkonstanten der zweiten Stufe zu bilden.

	Säure	1-	2-	4-	1, 2-	1, 4-	2, 4-
		Estersäure			Diestersäure		
$10^4 k$ gef.	32	18	26	29	3·4	<14 ?	$\ll 28$?
$10^4 k$ aus den Faktoren .	34	20	21	30	3·6	14	18
$10^4 k$ nach 18), 21), 23).	34	18	20	31	3·7	15	16
$10^4 k$ aus 26)	—	—	—	—	7·5	10·5	18·5
$10^6 s$ gef.	110	78	99	11?	—	—	—
$10^6 s$ aus den Faktoren .	68	44	67	4·5	—	—	—
$10^6 s$ nach 20) und 22) .	68	41	73	4·4	—	—	—

$10^6 s$ der Trimellithsäure berechnet sich aus 24) unter Benutzung der k', die sich aus den Faktoren ergeben, zu 108, dagegen unter Benutzung der experimentell gefundenen Dissoziationskonstanten der Monoestersäuren und der freien Säure zu $134.10^4 k$ der Trimellithsäure berechnet sich aus den ersten Konstanten der Monoestersäuren (Gleichung 21*a*) zu 36·5.

Für die Lösungen der Trimellithsäure folgt das Mengenverhältnis der einwertigen Ionen mit elektrischer Ladung in 1, 2 und 4 aus 3) unter Benutzung der aus den Faktoren abgeleiteten Werte der k' zu 47, 42, 11%, unter der nach 23) zulässigen Benutzung der nach 26) berechneten Dissoziationskonstanten der Diestersäuren zu 51, 29, 20%. Das Verhältnis der zweiwertigen Ionen, die das nichtdissoziierte Carboxyl in 1, 2, 4 enthalten, folgt aus 6) unter Benutzung der k' und s_1 aus den Faktoren zu 32, 62, 6%, nach 25) unter Benutzung der k' aus den Faktoren zu 38, 53, 9% nach 25) unter ausschließlicher Benutzung der experimentell gefundenen Konstanten zu 33, 60, 7%.

Beim Vergleich der Rechnungen mit den Beobachtungen scheiden die Konstanten der 1, 4- und 2, 4-Diestersäure aus, weil sie nicht genau bestimmt sind. Die diesbezüglich gemachten Beobachtungen stehen immerhin nicht im Widerspruch mit den berechneten Werten. Im übrigen zeigt sich, daß die Faktorenregel bei den Trimellithsäureestern nicht durchwegs zutrifft. Die experimentell bestimmten Konstanten

der ersten Stufe stimmen mit den berechneten meist recht gut überein. Aber die 2-Monoestersäure macht eine Ausnahme; die gefundene Konstante ist um mehr als ein Viertel größer als die berechnete. Diese Abweichung würde für sich allein kaum als eine entschiedene Abweichung von der Faktorenregel betrachtet werden können, da diese ja nur eine Näherungsregel ist. Aber diese Abweichung bewirkt, daß das gegenseitige Verhältnis der Monoestersäuren sich wesentlich ändert. Während nach der Rechnung zu erwarten wäre, daß die 1- und die 2-Estersäure ungefähr gleiche Konstanten haben und die 4-Estersäure eine wesentlich größere, ist in der Tat die Konstante der 2-Estersäure nicht viel kleiner als die der 4-Estersäure. Das Carboxyl in 1, welches in der 2-Estersäure frei ist, ist also entgegen der Erwartung wesentlich stärker sauer als das in 2. Der aus der Leitfähigkeit zu erschließende beträchtliche Unterschied zwischen den Carboxylen 1 und 2 scheint sich auch bei der Verseifung der Trimellithsäureester zu zeigen,[1] bei der wesentlich mehr 2- als 1-Estersäure entsteht. Da die beiden Stellungen hinsichtlich der sterischen Hinderungen ziemlich gleichwertig sind, tritt die Verseifung überwiegend am stärker sauren Carboxyl ein. Der Unterschied zwischen Beobachtung und Rechnung bei der 2-Estersäure bewirkt auch, daß das Mengenverhältnis der isomeren einwertigen Ionen der Trimellithsäure sehr verschieden ausfällt, je nachdem man der Rechnung die Faktoren oder die Dissoziationskonstanten der Monoestersäuren zugrundelegt.

Viel schlechter ist die Übereinstimmung zwischen den mit den Faktoren gerechneten und den gefundenen Dissoziationskonstanten der zweiten Stufe. Die berechneten Werte zeigen zwar die richtige Reihenfolge, sind aber wesentlich zu klein. Diese Abweichung geht vielleicht darauf zurück, daß die Faktoren für COO' sich nur auf ein sehr kleines Beobachtungsmaterial stützen.

Da die Erfüllung der Faktorenregel unter Anwendung der bisher benutzten Zahlenwerte mangelhaft ist, ist auch die

[1] Wegscheider und Auspitzer, Mon. f. Ch., *31*, 1296 (1910).

Gültigkeit der hier abgeleiteten Beziehungen zwischen den Dissoziationskonstanten der Säure und der Estersäuren zweifelhaft. Sie könnten immerhin zutreffen, wenn die Dissoziationskonstanten zwar nicht durch die bisher angewendeten, wohl aber durch andere, bei den in Betracht kommenden Verbindungen konstante Faktoren dargestellt werden können. Aber dies scheint nicht der Fall zu sein, da die Prüfung der Formeln nur zum Teil ein befriedigendes Ergebnis liefert. Man kann zwar die erste Dissoziationskonstante der Trimellithsäure ziemlich gut aus denen der Monoestersäuren berechnen. Dagegen fällt die Konstante der 1, 2-Diestersäure nach 26) zu hoch aus; auch die nach 24) berechnete Konstante der zweiten Stufe der Trimellithsäure ist merklich zu hoch. Die Formeln, welche die Gültigkeit des Faktorengesetzes auch für die zweite Stufe voraussetzen, stimmen nicht wesentlich schlechter als jene, welche diese Voraussetzung nicht enthalten.

Das Mengenverhältnis der zweiwertigen Ionen der Trimellithsäure ergibt sich bei den verschiedenen Berechnungsarten nicht allzu abweichend; das Ion mit den Ladungen in 1 und 4 überwiegt, das mit den Ladungen in 1 und 2 ist nur in geringer Menge da. Für das Mengenverhältnis der einwertigen Ionen wird wohl der aus den gefundenen Konstanten der Monoestersäuren folgende Wert zu bevorzugen sein.

Im ganzen wird man wohl sagen dürfen, daß die hier gegebenen Formeln bei jenen dreibasischen Säuren, bei denen eine ungefähre Gültigkeit der Faktorenregel zu erwarten ist, immerhin zu rohen, orientierenden Schätzungen verwendet werden können.

Zusammenfassung.

Für dreibasische Säuren werden Formeln für die Beziehungen zwischen den Gesamtdissoziationskonstanten der ersten und zweiten Stufe und den Konstanten der wirklich auftretenden Dissoziationen, ferner für das (von der Ver-

dünnung unabhängige) Mengenverhältnis der isomeren Ionen abgeleitet. In diese Formeln werden die aus der Ostwaldschen Faktorenregel folgenden Beziehungen eingeführt und dadurch Beziehungen zwischen den Dissoziationskonstanten der freien Säure und der Estersäuren gewonnen. Endlich wird an der Hand der Formeln das Verhalten der Trimellithsäure und ihrer Methylestersäuren besprochen.

Über Abkömmlinge (insbesondere Ester und Acetylprodukte) der Opiansäure, Brom- und Nitroopiansäure

Von

Rud. Wegscheider, w. M. K. Akad., und Ernst Späth

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Februar 1916)

Wegscheider und Müller[1] haben gefunden, daß man aus den wahren Opiansäureestern durch gleichzeitige Nitrierung und Acetylierung leicht Diacetate der Nitroopiansäureester bekommt. Es schien daher von Interesse, auch Diacetate der Ester der Opiansäure selbst und der Bromopiansäure darzustellen. Auch schien es wünschenswert, die Bildung der wahren Ester der Nitroopiansäure weiter zu untersuchen, da die bekannten Darstellungsmethoden für den Methylester nicht befriedigten und der wahre Äthylester überhaupt noch nicht erhalten worden war. Die Ergebnisse der einschlägigen Versuche, die von dem einen von uns (Späth) vor etwa 8 Jahren ausgeführt wurden, werden im folgenden mitgeteilt. Die Ergebnisse von etwas allgemeinerer Art lassen sich unter Mitberücksichtigung der früheren Arbeiten, insbesondere der von Wegscheider, Müller und Chiari,[2] etwa folgendermaßen zusammenfassen.

---

[1] Mon. f. Ch., *29*, 714 (1908).

[2] Mon. f. Ch., *29*, 713 (1908).

Die Esterisomerie der *o*-Aldehydsäuren hat sich auch bei den Äthylestern der Nitroopiansäure verwirklichen lassen. Die Schwierigkeit der Darstellung der Normalester (insbesondere der Äthylester) nimmt allerdings von der Opiansäure über die Bromopiansäure zur Nitroopiansäure zu, da die Neigung zur Bildung der ϕ-Ester wächst. Dies entspricht genau dem Verhalten der Opiansäuren[1] in wässeriger Lösung, wo in der gleichen Reihenfolge der als Oxylakton vorhandene Teil der Säure wächst.[2] Immerhin konnte aber nunmehr durch Ermittlung günstiger Versuchsbedingungen bei der Darstellung des Nitroopiansäure-*n*-methylesters aus dem Silbersalz eine ziemlich gute Ausbeute erzielt und auch der bisher nicht erhaltene *n*-Äthylester in gleicher Weise gewonnen werden. Es scheint, daß die Fernhaltung ionisierender Lösungsmittel besonders wichtig ist, da diese allgemein die Bildung der Oxylaktonformen um so mehr zu begünstigen scheinen, je stärker negativierende Substituenten da sind.

Alle wahren Opiansäureester lagern bei Gegenwart von Schwefelsäure Essigsäureanhydrid an die Aldehydgruppe an und gehen dadurch in Diacetate über. Bei längerer Einwirkung dieser Reagentien gehen die Diacetate in Acetylopiansäuren über. Auch die Leichtigkeit dieses Überganges von einem Aldehyd- zu einem Oxylaktonabkömmling nimmt von der Opiansäure über die Bromopiansäure zur Nitroopiansäure zu. Die in gleicher Reihenfolge abnehmende Beständigkeit der *n*-Ester zeigt sich auch bei der Verseifung der Diacetate, wie aus folgender Zusammenstellung der Hauptprodukte der Verseifung hervorgeht:

---

[1] Unter dieser Mehrzahl sind im folgenden die Opiansäure, 6-Brom- und 6-Nitroopiansäure verstanden. Ein ähnliches Verhalten ist wohl von allen Opiansäuren zu erwarten, welche in 6 (*o*-Stellung zur Aldehydgruppe) einen negativierenden Substituenten enthalten.

[2] **Wegscheider**, Ber. D. ch. G., *36*, 1541 (1903); Mon. f. Ch., *26*, 1231 (1905), und die in den Monatsheften im Druck befindliche Mitteilung »Leitfähigkeitsmessungen an organischen Säuren«.

Verseifungsmittel	Methylesterdiacetat der Opiansäure	Bromopiansäure	Nitroopiansäure
		gibt	
Wasser	*n*-Ester	*n*-Ester, Säure	Säure
Kalilauge	*n*-Ester	Säure	Säure
CH_4O-HCl.....	*n*-Ester	ψ-Ester	ψ-Ester

Die Einwirkung von Natriummethylat führt die Diacetate in ψ-Ester über; das Opiansäureesterdiacetat gibt aber immerhin auch etwas *n*-Ester.

Die ψ-Ester der Opiansäuren gehen bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in die Acetylopiansäuren über. Die letzteren sind durch Erhitzen ziemlich leicht in die Opiansäureanhydride überführbar. Hierdurch wird wahrscheinlich, daß sich diese Anhydride von der Oxylaktonform ableiten.

Eine sehr auffällige Verschiedenheit zeigen die *n*- und die ψ-Ester der Opiansäure bei der Bromierung oder Nitrierung. Der ψ-Methylester geht dabei ohne Schwierigkeit in den bromierten oder nitrierten ψ-Ester über. Der *n*-Methylester dagegen wird unter Bedingungen, unter denen der ψ-Ester schon reagiert, nicht angegriffen.[1] Wurde die Substitution erzwungen, so wurden nie die substituierten *n*-Ester erhalten, sondern ψ-Ester, freie Säure und bei der Nitrierung auch ein Produkt, welches unter Abspaltung der Aldehydgruppe entsteht. Nur das Diacetat des Nitroopiansäureesters konnte bei der Nitrierung erhalten werden, wenn gleichzeitig Acetylierung möglich war.

Die Schmelzpunkte der Opiansäure, Brom- und Nitroopiansäure und ihrer Abkömmlinge zeigen ein sehr mannigfaltiges Bild, wie die nachfolgende Zusammenstellung zeigt.

In der vorstehenden Reihenfolge steigen die Schmelzpunkte an bei den acetylierten Säuren, Methylesterdiacetaten, ψ-Methylestern und *n*-Äthylestern. Bei den *n*-Methylestern und wahrscheinlich auch bei den Äthylesterdiacetaten[2] und Säure-

---

[1] Bezüglich der Nitrierung vgl. insbesondere Wegscheider, Müller und Chiari, Mon. f. Ch., *29*, p. 718 und 726.

[2] Das Opiansäureäthylesterdiacetat ist nicht dargestellt.

anhydriden[1] hat der Abkömmling der Bromopiansäure den höchsten Schmelzpunkt; dasselbe gilt bei den freien Säuren. Bei den ψ-Äthylestern hat der Bromopiansäureabkömmling den tiefsten Schmelzpunkt. Die ψ-Ester haben in allen Fällen höhere Schmelzpunkte als die isomeren *n*-Ester; aber die Größe des Unterschiedes ist sehr verschieden. Ähnliches gilt für den Schmelzpunktsunterschied zwischen den Diacetaten und den entsprechenden *n*-Estern.

Stammsubstanz	Opiansäure	Bromopiansäure	Nitroopiansäure
Säure	147°	204°	170°
Acetylierte Säure	113	116	139
Anhydrid	234	257	232?
n-Methylester	83	106	78
Methylesterdiacetat	89	132	160
ψ-Methylester	103	110	182
n-Äthylester	64	75	81
Äthylesterdiacetat	—	131	101
ψ-Äthylester	92	78	96

Acetylopiansäure.

Ein Acetylabkömmling der Opiansäure, die von C. Liebermann und Kleemann[2] durch Behandlung der Opiansäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhaltene Acetylopiansäure, ist bekannt; sie entspricht der tautomeren Oxylaktonform. Nachdem Wegscheider und Müller[3] gefunden hatten, daß man leicht diacetylierte Abkömmlinge der Nitroopiansäure erhalten kann, schien es von Interesse, zu versuchen, ob nicht eine diacetylierte Opiansäure darstellbar sei; ein Erfolg war allerdings wegen der Leichtigkeit, mit der die Opiansäure in Abkömmlinge der Oxylaktonform übergeht, von vornherein nicht sehr wahrscheinlich und jedenfalls nicht bei Anwendung höherer Temperatur zu erwarten. Da bei Gegenwart von Schwefelsäure Essigsäureanhydrid sehr leicht an

---

[1] Das Nitroopiansäureanhydrid war vielleicht nicht rein.

[2] Ber. D. ch. G., *19*, 2287 (1886).

[3] Mon. f. Ch., *29*, 715 (1908)

die Aldehydgruppe angelagert wird,[1] wurde diese Methode gewählt.

1 *g* Opiansäure wurde in 5 *cm*³ Essigsäureanhydrid in der Kälte gelöst und ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzugefügt. Im Laufe eines Tages schieden sich weiße, bei 111° schmelzende Krystalle aus. Das Filtrat gab beim Eingießen in Wasser ebenfalls eine weiße, bei 111° schmelzende Krystallmasse, die zufolge des Mischschmelzpunktes mit dem zuerst auskrystallisierten Stoff identisch war. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurde der konstante Schmelzpunkt 112 bis 113° erreicht. Die Analyse bewies das Vorliegen von Acetylopiansäure.

0·2560 *g* gaben 0·5371 *g* CO_2, 0·1146 *g* H_2O.

Gef. C 57·23, H 5·01%; ber. für $C_{12}H_{12}O_6$ C 57·12, H 4·80%.

Da Liebermann und Kleemann den Schmelzpunkt der Acetylopiansäure zu 120 bis 121° angeben, wurde sie auch nach ihrer Vorschrift dargestellt; auch diese Probe zeigte den Schmelzpunkt 112 bis 113° und gab mit der anderen keine Schmelzpunktserniedrigung. Die Produkte der Acetylierung bei Gegenwart von Schwefelsäure und von Natriumacetat sind daher identisch; die Schmelzpunktsangabe von Liebermann und Kleemann dürfte zu hoch sein.

Die Acetylopiansäure geht bei Gegenwart von Spuren von Katalysatoren mit bemerkenswerter Leichtigkeit in Opiansäureanhydrid über. Diese Beobachtung wurde zuerst an einer unreinen, etwas bromhaltigen Acetylopiansäure gemacht, die beim Erwärmen einer Lösung von Opiansäuremethylester in Eisessig und Essigsäureanhydrid unter Bromzusatz erhalten worden war.[2] Als dieses Präparat eine halbe Stunde auf 100° erhitzt wurde, wurde der Geruch des Essigsäureanhydrids bemerkbar und der Schmelzpunkt ging auf ungefähr 170° hinauf. Beim Auskochen mit Benzol blieb dann ein Stoff ungelöst, der bei 231°, nach dem Umkrystallisieren aus Aceton

---

[1] Vgl. Wegscheider und E. Späth, Mon. f. Ch., *30*, 825 [1909], woselbst auch ältere Literatur.

[2] Siehe das Folgende.

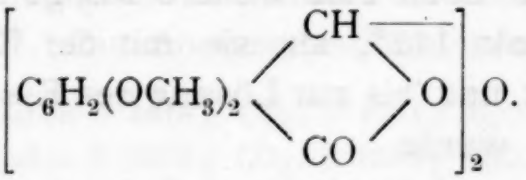
bei 232° schmolz, mit dem durch Erhitzen der Opiansäure gewonnenen Anhydrid keine Schmelzpunktserniedrigung gab und beim Verseifen mit Kalilauge in Opiansäure überging, die durch den Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt nachgewiesen wurde.[1]

Die gleiche Erscheinung wurde dann auch noch bei anscheinend reiner Acetylopiansäure beobachtet; aber die Umwandlung trat je nach ihrer Herkunft mit verschiedener Geschwindigkeit ein. Acetylopiansäure, die mit Schwefelsäure bereitet worden war, zeigte nach zweistündigem Erhitzen auf 100° den Schmelzpunkt 226°. Dagegen zeigte eine mit Natriumacetat dargestellte Probe nach fünftägigem Erhitzen erst den Schmelzpunkt 180 bis 200°. Einmal zeigte eine mit Schwefelsäure hergestellte, nur mit Essigsäureanhydrid gewaschene und zwischen Filterpapier abgepreßte Probe überhaupt nicht den Schmelzpunkt 112°, sondern schmolz bei 140 bis 170°; als aber eine Probe derselben Darstellung in ein auf 112° vorgewärmtes Bad eingetaucht wurde, schmolz sie sofort. Das Ausbleiben des Schmelzpunktes 112° ist natürlich darauf zurückzuführen, daß die Umwandlung in Opiansäureanhydrid schon größtenteils beim Anwärmen vor Erreichung der Temperatur 112° eingetreten war. Hiedurch ist auch zu erklären, daß dieselbe Probe im Trockenschrank bei 100° sehr bald schmolz (Schmelzpunktserniedrigung des Acetylproduktes durch das gebildete Anhydrid), dann aber wieder erstarrte und schon nach einer halben Stunde den Schmelzpunkt 227° zeigte. Das verschiedene Verhalten verschiedener Proben zeigt, daß die Umwandlung durch Mineralsäuren, insbesondere durch Schwefelsäure, beschleunigt wird. Dies konnte auch in der Weise dargetan werden, daß die Umwandlung der mit Natriumacetat dargestellten Acetylopiansäure durch Zusatz von 1 *mg* Schwefelsäure für 1 *g* Substanz beschleunigt werden konnte; schon nach vierstündigem

[1] Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß der von dem einen von uns (Wegscheider, Mon. f. Ch., *3*, 351 [1882]) früher angegebene Schmelzpunkt der Opiansäure (150°) nicht wiedererhalten werden konnte und wahrscheinlich zu hoch ist. An den reinsten Proben wurde 147 bis 148° gefunden.

Erhitzen auf 100° war der Schmelzpunkt auf ungefähr 185° gestiegen. Ob bei dem bromhaltigen Präparat die Umwandlung durch allmählich sich abspaltenden Bromwasserstoff oder etwa durch Schwefelsäure, die im Brom als Verunreinigung enthalten sein konnte, beschleunigt wurde, bleibe dahingestellt.

Die Leichtigkeit, mit der Acetylopiansäure sich in Opiansäureanhydrid verwandelt, macht es wahrscheinlich, daß das Opiansäureanhydrid nicht ein wirkliches Säureanhydrid ist, sondern das Anhydrid der Oxylaktonform



Einen ähnlichen, noch auffallenderen Übergang eines Abkömmlings der Oxylaktonform der Opiansäure in Opiansäureanhydrid hatte der eine von uns[1] bei der Oxydation des Opiansäure-ψ-methylesters mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung beobachtet und schon damals die Vermutung ausgesprochen, daß dem Opiansäureanhydrid nicht die Formel eines Säureanhydrids zukomme.

Umgekehrt kann man auch Opiansäureanhydrid wieder in Acetylopiansäure zurückverwandeln. Eine kleine Probe davon wurde mit 5 cm^3 Essigsäureanhydrid und 3 Tropfen Schwefelsäure versetzt. Da das Anhydrid nur langsam in Lösung ging, wurde eine halbe Minute am Wasserbad erwärmt, dann 2 Stunden stehen gelassen, in Wasser eingetragen und nach Zersetzung des Essigsäureanhydrids mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther nahm weiße Krystalle vom Schmelzpunkt 112° auf, die mit Acetylopiansäure keine Schmelzpunktserniedrigung gaben.

Acetylierung des Opiansäure-ψ-methylesters.

Der ψ-Äthylester wird nach Liebermann und Kleemann[2] durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter

---

[1] Wegscheider, Mon. f. Ch., *23*, 375 (1902); vgl. auch Wegscheider und Chiari, Mon. f. Ch., *29*, 744 (1908).

[2] A. a. O., p. 2288.

den bei der Opiansäure angewandten Bedingungen nicht angegriffen. Bei Anwendung von Schwefelsäure sind dagegen ψ-Ester gegen Essigsäureanhydrid nicht widerstandsfähig, wie folgender Versuch zeigt.

1 *g* Opiansäure-ψ-methylester wurde in 5 cm^3 Essigsäureanhydrid gelöst und ein Tropfen Schwefelsäure hinzugefügt. Es schieden sich Krystalle vom Schmelzpunkt 110° ab, die nach eintägigem Stehen abgesaugt wurden und sich durch den Mischschmelzpunkt als Acetylopiansäure erwiesen. Die Mutterlauge gab noch eine weitere Menge Acetylopiansäure vom Schmelzpunkt 112°, als sie mit der fünffachen Menge Wasser versetzt und bis zur Lösung des Essigsäureanhydrids stehen gelassen wurde.

Im folgenden wird gezeigt, daß der normale Opiansäuremethylester sich bei der gleichen Reaktion als echter Aldehyd verhält. Hierin liegt ein weiterer Beweis für die Konstitution der beiden isomeren Ester.

Acetylierung des Opiansäure-*n*-methylesters; Opiansäuremethylesterdiacetat.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gibt der Opiansäuremethylester Mekoninessigsäure.[1] Die Aldehydgruppe kondensiert sich also mit der CH_3-Gruppe der Essigsäure. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure erhält man dagegen das Diacetat

$$C_6H_2(OCH_3)_2(COOCH_3)[CH(O—COCH_3)_2].$$

Hierin spricht sich die Überlegenheit des Schwefelsäureverfahrens für Acetylierungszwecke gegenüber dem Natriumacetatverfahren sehr deutlich aus.

1 *g* Opiansäure-*n*-methylester[2] wurde in 5 cm^3 Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur gelöst und mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wurde im durchfallenden Lichte rot, im auffallenden grün. Nach $1^1/_2$ Tagen wurde in

---

[1] Wegscheider, Mon. f. Ch., *17*, 116 (1896).

[2] Dargestellt aus Opiansäurechlorid nach Wegscheider, Mon. f. Ch., *13*, 708 (1892).

die fünffache Menge Wasser gegossen. Das abgeschiedene Öl erstarrt allmählich infolge Zersetzung des Essigsäureanhydrids. Die Krystalle (1·2 *g*) schmolzen bei 84 bis 85° und waren vom Opiansäure-*n*-methylester verschieden, da sie mit ihm den Mischschmelzpunkt 62° gaben. Weitere 0·2 *g* wurden durch Ausäthern der Mutterlauge gewonnen. Ausbeute 84% der theoretischen. Da der Stoff in Benzol sehr leicht löslich ist, wurde zum Zweck der Reinigung die heiße benzolische Lösung mit Ligroin oder besser Petroläther versetzt. Beim Erkalten erhält man große Blättchen vom konstanten Schmelzpunkt 88 bis 89°. Die Analysen stimmten auf das Diacetat.

I. 0·2296 *g* gaben 0·4616 *g* CO_2, 0·1081 *g* H_2O.

II. 0·2678 *g* gaben 0·5370 *g* CO_2, 0·1289 *g* H_2O.

III. 0·2484 *g* gaben nach Zeisel 0·5359 *g* AgJ.

IV. 0·3306 *g* gaben bei der Acetylbestimmung nach Wenzel ein Destillat, welches 25·3 *cm*³ 0·084704 norm. KHO verbrachte. SO_2 bildete sich nicht.

Gef. C I. 54·84, II. 54·69; H I. 5·27, II. 5·39; OCH_3 28·49; CH_3CO 27·89%. Ber. für $C_{15}H_{18}O_8 = C_8H_3O_3(OCH_3)_3(COCH_3)_2$ C 55·20, H 5·56, OCH_3 28·54, $COCH_3$ 26·38%.

Die Darstellung des Diacetats mißlingt, wenn man die Lösung zu lange stehen läßt. Als ein Gemisch von der früher angegebenen Zusammensetzung 18 Tage stehen gelassen wurde, bildete sich ein Krystallklumpen, der aus Acetylopiansäure bestand. Es ist dies die schon erwähnte Probe, bei der der Schmelzpunkt 112° nur durch Eintauchen in ein vorgewärmtes Bad erhalten werden konnte. Das Filtrat gab mit Wasser noch eine Krystallisation vom Schmelzpunkt 112°, die mit Acetylopiansäure keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Verhalten des Opiansäure-n-methylesterdiacetats. 1. *Gegen Wasser.* Beim Kochen mit viel Wasser schmolzen die Krystalle zu einem Öl, das sich allmählich löste. Als nach 3 Stunden die eingeengte Lösung abkühlen gelassen wurde, krystallisierte ein Gemisch von Nadeln und Blättchen, das sich mechanisch nicht trennen ließ. Daher wurde wieder in Lösung gebracht und noch 3 Stunden gekocht. Dann krystallisierten nur noch weiße Nadeln aus, die durch den Schmelzpunkt (82°) und Mischschmelzpunkt als Opiansäuremethylester erkannt wurden.

2. *Gegen Methylalkohol.* Bei $5^1/_2$stündigem Kochen von 0·2 *g* Diacetat mit 40 cm^3 reinen Methylalkohols trat keine Veränderung ein. Durch Versetzen mit Wasser und erschöpfendes Ausäthern wurden 0·19 *g* zurückgewonnen, die bei 83 bis 85° schmolzen und durch den Mischschmelzpunkt als Diacetat erkannt wurden. Bei einem anderen, in gleicher Weise ausgeführten Versuch war eine kleine Veränderung eingetreten, indem das Produkt schon bei 30° weich wurde und bei 60° schmolz. Die Ursache dieses abweichenden Ergebnisses lag in einem kleinen Säuregehalt des Alkohols.

3. *Gegen Kalilauge.* 1 *g* Diacetat wurde in wenig Alkohol gelöst und in eine heiße, stark verdünnte wässerige Lösung von 0·3435 *g* Kaliumhydroxyd (ungefähr 1 Mol : 2 Mol) eingegossen. Es trat sofort Lösung ein. Nach viertelstündigem Kochen wurde ausgeäthert. Der Ätherrückstand (0·63 *g* statt der berechneten 0·69 *g*) schmolz bei 74 bis 76° und erwies sich durch den Mischschmelzpunkt (78 bis 80°) als Opiansäure-*n*-methylester.

4. *Gegen Natriummethylat.* Zu der kalten Lösung von 2 *g* Diacetat in 6 bis 8 cm^3 Methylalkohol wurde eine Lösung von 0·142 *g* Natrium in 4 cm^3 absoluten Methylalkohols hinzugefügt (1 Mol Ester : 1 Na). Es trat starke Gelbfärbung ein. Nach einstündigem Stehen wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Äther hinterließ teils lange Nadeln vom Schmelzpunkt 95 bis 96°, die mit Opiansäure-ψ-methylester den Mischschmelzpunkt 100° gaben und daher damit identisch waren, teils kurze Nädelchen, die bei 65° erweichten und bei 77° völlig geschmolzen waren. Diese waren wahrscheinlich ein Gemisch der beiden isomeren Opiansäuremethylester. Die Analyse stimmte recht gut zu dieser Annahme.

0·1990 *g* gaben nach Zeisel 0·6189 *g* AgJ. Eine Acetylbestimmung nach Wenzel ergab nur 0·48% CH_3CO.

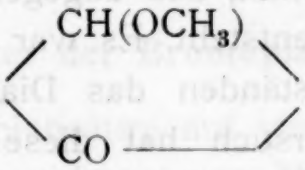
OCH_3 gef. 41·09, ber. für $C_{11}H_{12}O_5 = C_8H_3O_2(OCH_3)_3$ 41·53%.

Der Mischschmelzpunkt mit dem ψ-Ester lag bei 88 bis 92°, mit *n*-Ester bei 64 bis 77°, also unverändert. Dieses Verhalten ist mit der Annahme eines Gemisches der beiden Ester verträglich.

Die Hauptreaktion ist die Bildung des ψ-Esters, die in folgender Weise aufgefaßt werden kann:

$$C_8H_8O_2(COOCH_3)CH(OCOCH_3)_2+NaOCH_3 =$$
$$= C_2H_3O_2Na+C_8H_8O_2(COOCH_3)CH(OCH_3)(OCOCH_3),^1$$

$$C_8H_8O_2(COOCH_3)[CH(OCH_3)(OCOCH_3)] =$$



$$= C_8H_8O_2 \quad O+CH_3COOCH_3.$$

Die Bildung des normalen Esters entspricht der Verseifung in wässeriger Lösung.

Werden auf 1 Mol Esterdiacetat 2 Grammatome Natrium verwendet, so erhält man ebenfalls ψ-Ester (0·60 *g* auf 1 *g* Diacetat), aber außerdem ein wenig opiansaures Natrium.

Auch in überwiegend benzolischer Lösung verlief die Reaktion ähnlich, nur langsamer. 1 *g* Diacetat wurde in 10 cm^3 Benzol gelöst und mit 0·071 *g* Natrium in 6 cm^3 Methylalkohol versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich gelb und schied weißes, gelatinöses Natriumacetat aus. Die eingedunstete Lösung gab Krystalle vom Schmelzpunkt 50 bis 71°, die 37·79% OCH_3 und 1·04% CH_3CO enthielten.

5. *Gegen methylalkoholischen Chlorwasserstoff.* Das Diacetat wurde 5 Minuten mit der 40fachen Menge einprozentigen methylalkoholischen Chlorwasserstoffs gekocht, dann mit der doppelten Menge Wasser verdünnt. Es schieden sich lange Nadeln von Opiansäure-*n*-methylester (Schmelzpunkt 76 bis 80°, Mischschmelzpunkt 79 bis 80°) aus. Das Filtrat wurde ausgeäthert. Durch Auflösen des Ätherrückstandes in Benzol und Verdunsten wurden am Boden der Schale Opiansäure, am Rand eine bei 55 bis 65° schmelzende Masse erhalten, welche wohl ein Gemisch der beiden Opiansäureester war, da methyl-

---

[1] Nach dieser Gleichung ist für 1 Mol Diacetat nur 1 Mol Natriumacetat erforderlich; es ist daher die früher (Wegscheider und Müller, Mon. f. Ch., *29*, 735 [1908]) bei dem Nitroopiansäureabkömmling gemachte Annahme entbehrlich, daß das Natriummethylat katalytisch wirke.

alkoholischer Chlorwasserstoff den Opiansäure-*n*-ester teilweise in ψ-Ester verwandelt.[1] Nitroopiansäureesterdiacetat gibt bei dieser Reaktion ausschließlich den ψ-Ester.[2]

6. *Gegen Essigsäureanhydrid.* Es ist schon erwähnt worden, daß man das Diacetat nur bei nicht zu langer Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf den Opiansäureester erhält, daß dagegen bei längerer Einwirkung Acetylopiansäure entsteht. Es war daher wahrscheinlich, daß unter diesen Umständen das Diazetat in Acetylopiansäure übergeht. Der Versuch hat diese Vermutung bestätigt. Es wurde etwas Diacetat in Essigsäureanhydrid gelöst, mit wenig Schwefelsäure versetzt und 6 Tage stehen gelassen, dann in Wasser eingetragen und ausgeäthert. Der Äther nahm Acetylopiansäure vom Schmelzpunkt 112° auf.

Die Versuche zeigen, daß sich das Diacetat durch Wasser (auch bei Zusatz von Kali) oder durch methylalkoholischen Chlorwasserstoff zum Opiansäure-*n*-ester verseifen läßt. Das Diacetat des Nitroopiansäuremethylesters ist gegen Wasser beständiger und läßt sich nicht zum normalen Ester verseifen.[3] Die Versuche mit Methylalkohol und Natriummethylat hatten den Zweck, zu erfahren, ob man so Acetyl durch Methyl verdrängen und zum Methylacetal des Opiansäureesters kommen könne. Dies gelang nicht. Denn Methylalkohol wirkt nicht ein; Natriummethylat ersetzt zwar eine Acetylgruppe durch Methyl, aber unter Schließung des Laktonringes, wodurch der ψ-Ester entsteht. Die große Neigung zur Bildung des Laktonringes zeigt sich auch bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Einwirkung von methylalkoholischem Chlorwasserstoff auf Opiansäure-*n*-methylester.

Diese Reaktion wurde schon von dem einen von uns[4] unter Anwendung beträchtlicher Chlorwasserstoffkonzentrationen untersucht, ohne daß das Acetal des Opiansäureesters

---

[1] Wegscheider, Mon. f. Ch., *13*, 711 (1892).
[2] Wegscheider und Müller, Mon. f. Ch., *29*, 735 (1908).
[3] Ebendort, p. 734.
[4] Wegscheider, Mon. f. Ch., *13*, 711 (1892).

hätte gewonnen werden können. Es wurde daher noch ein Versuch mit schwächerem (einprozentigem) methylalkoholischen Chlorwasserstoff gemacht. Aber sowohl bei 24stündigem Stehen bei Zimmertemperatur als bei einstündigem Erhitzen blieb der Ester unverändert. Bei mehrwöchentlichem Stehen trat die Umlagerung in ψ-Ester und daneben geringe Verseifung ein.

Methylester der Bromopiansäure.[1]

Fink[2] hat Bromopiansäure auf vier Arten verestert (mit CH_4O—HCl, durch Einwirkung von Methylalkohol auf das Säurechlorid, von Jodmethyl auf das Silbersalz und durch Kochen der Säure mit Methylalkohol ohne Katalysator) und glaubte immer denselben Ester vom Schmelzpunkt 110° erhalten zu haben. H. Meyer[3] hat dann gezeigt, daß man auch bei der Bromopiansäure ebenso wie bei den anderen *o*-Aldehydsäuren einen normalen und einen ψ-Ester erhalten kann; ihre Schmelzpunkte liegen nahe beieinander. Hierdurch war Fink getäuscht worden. Meyer erhielt den normalen Ester mit dem Schmelzpunkt 105 bis 106° aus der Säure mit Diazomethan und aus dem Silbersalz mit Jodmethyl, den ψ-Ester vom Schmelzpunkt 109 bis 110° durch Einwirkung von Methylalkohol und Schwefelsäure sowie durch Behandlung des mit Thionylchlorid dargestellten Säurechlorids mit Methylalkohol. Diesen Angaben haben wir folgendes hinzuzufügen.

Zum Umkrystallisieren des *n*-Esters eignet sich nach unseren Erfahrungen Methylalkohol besser als Benzol. Er wird durch Wasser wesentlich leichter verseift als der Opian-

---

[1] Die Bromopiansäure wurde nach dem von Sienicki im Laboratorium von Bistrzycki ausgearbeiteten Verfahren (siehe Bistrzycki und Czamański, Mém. de la soc. fribourgeoise des Sciences naturelles, *1*, 165 [1901]) dargestellt und entsprechend einer brieflichen Mitteilung des Herrn Prof. Bistrzycki aus schwachem Weingeist umkrystallisiert. Sie zeigte den zuerst von dem einen von uns (Mon. f. Ch., *4*, 268 [1883]) angegebenen Schmelzpunkt (203 bis 204). Ungelöst blieb ein rotes, benzollösliches Harz.

[2] Berner Dissertation, Berlin 1895; siehe auch Bistrzycki, Ber. D. ch. G., *31*, 924 (1898).

[3] Mon. f. Ch., *26*, 1296 (1905).

säure-*n*-methylester.[1] Als 20 Minuten mit einer zur Lösung ausreichenden Menge Wasser gekocht worden war, krystallisierte ein bei 120 bis 180° schmelzendes Gemisch aus. Nach $1^1/_2$ stündigem Kochen war die Verseifung vollständig (Schmelzpunkt des Abdampfrückstandes 203°).

Die Bildung des ψ-Esters erfolgt nicht so leicht wie bei der Opiansäure. Dies geht schon aus der Angabe Fink's hervor, der durch mehrstündiges Kochen von Bromopiansäure mit einem großen Überschuß von Methylalkohol nur sehr wenig Ester erhalten konnte. Das wird wohl damit zusammenhängen, daß die Bromopiansäure eine sehr viel schwächere Säure ist als Opiansäure[2] und daher schwächer autokatalytisch wirkt. Aber auch bei Verwendung eines Katalysators geht die Veresterung der Bromopiansäure nicht sehr rasch. Es wurden 10 *g* Bromopiansäure mit 100 cm^3 Methylalkohol und 2 cm^3 Schwefelsäure eine Stunde am Wasserbad erhitzt. Die beim Erkalten entstehende Krystallisation enthielt noch unveränderte Säure. Beim Verreiben mit sehr verdünnter Kalilauge blieben 4·5 *g* ψ-Ester ungelöst.

Der Bromopiansäure-ψ-methylester läßt sich auch ohne Schwierigkeit durch Bromieren des Opiansäure-ψ-methylesters erhalten. 5 *g* davon wurden mit dem $1^1/_2$fachen der theoretischen Menge Brom verrieben. Das Ganze schmolz und erstarrte dann klebrig. Dann wurde behufs Entfernung des Broms und Bromwasserstoffs ins Vakuum gestellt, hierauf mit Wasser übergossen und tropfenweise verdünnte Kalilauge zugesetzt, bis die Flüssigkeit auch nach längerem Verreiben alkalisch reagierte. Das Ungelöste zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmelzpunkt 108 bis 109° und erwies sich durch den Mischschmelzpunkt als Bromopiansäure-ψ-methylester. Mit Bromopiansäure-*n*-ester und Opiansäure-ψ-methylester erhielt man starke Schmelzpunktserniedrigungen. Die alkalische Lösung enthielt Bromopiansäure.

Der Opiansäure-*n*-methylester ist dagegen gegen Brom sehr widerstandsfähig. Wenn Bromierung erzielt wurde, trat

[1] Wegscheider, Mon. f. Ch., *13*, 255 (1892).

[2] Siehe die ungefähr gleichzeitig erscheinende Mitteilung »Leitfähigkeitsmessungen an organischen Säuren« von Wegscheider.

zugleich Verseifung oder Umlagerung ein. Ein ähnlicher Unterschied zwischen *n*- und ψ-Ester wie bei der Bromierung ist schon früher bei der Nitrierung gefunden worden.[1] Als der normale Ester in gleicher Weise wie der ψ-Ester mit Brom verrieben wurde, blieb er im wesentlichen unverändert. Wurde etwas Jod als Bromüberträger hinzugefügt, so entstand ein schwer krystallisierender Sirup, aus dem sich allmählich etwas unveränderter Opiansäureester ausschied. Wurde mit der dreifachen der berechneten Menge Brom einige Stunden am Wasserbad erwärmt, so trat zwar Bromierung, aber auch vollständige Verseifung ein, so daß nur Bromopiansäure nachgewiesen werden konnte. Um die verseifende Wirkung des Bromwasserstoffs auszuschalten, wurde 1 *g* Opiansäureester mit 0·89 *g* Brom und 0·45 *g* Calciumcarbonat einige Stunden am Wasserbad erwärmt. Das Produkt wurde zuerst mit Wasser gewaschen, dann mit verdünnter Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Die Kalilauge nahm 0·5 *g* Bromopiansäure auf. Das in Kali Unlösliche wurde mit Methylalkohol gekocht. Ungelöst blieb ein brauner, bis 280° nicht schmelzender Stoff. Die methylalkoholische Lösung enthielt unreinen Opiansäure-*n*-methylester.

Auch die Bromierung des Opiansäure-*n*-methylesters in Lösungsmitteln führte nicht zum bromierten Normalester. 1 *g* Opiansäureester wurde in wenig Chloroform gelöst, mit 1·07 *g* Brom versetzt und 4 Stunden am Wasserbad erhitzt. Beim Abdunsten hinterließ das Chloroform einen nicht krystallisierenden Sirup, der durch Behandeln mit verdünnter Kalilauge gereinigt und dann in Methylalkohol gelöst wurde. Aus dieser Lösung schieden sich bei 100° schmelzende Nadeln aus, welche sich durch Mischschmelzpunkte mit beiden Bromopiansäureestern als Bromopiansäure-ψ-methylester erwiesen. Der entstehende Bromwasserstoff hat also umlagernd gewirkt, ähnlich wie Chlorwasserstoff beim Opiansäureester.[2]

Endlich wurde versucht, ob man den Opiansäuremethylester nicht wenigstens in das Diacetat des Bromopiansäure-

---

[1] Wegscheider, Müller und Chiari, Mon. f. Ch., *29*, 714 (1908).

[2] Wegscheider, Mon. f. Ch., *13*, 711 (1892).

esters überführen könne. Zu diesem Zwecke wurde 1 *g* Opiansäure-*n*-methylester in 5 *g* Eisessig kalt gelöst, mit 5 *g* Essigsäureanhydrid versetzt und ein Tropfen Brom hinzugefügt. Bei Zimmertemperatur war das Brom nach einem halben Tag noch nicht verbraucht. Dagegen trat am Wasserbad bald Entfärbung ein. Nun wurden am Wasserbad 1·5 *g* Brom tropfenweise zugefügt und dabei vor jedem neuen Zusatz die Entfärbung abgewartet. Hierzu war eine halbe Stunde erforderlich. Nach dem Erkalten wurde unter gutem Umschütteln langsam in die dreifache Menge Wasser gegossen. Die weiße Ausscheidung (0·98 *g*) schmolz bei 112°, nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 113 bis 114° (zu Kugeln vereinigte Nadeln). Der Stoff erwies sich als eine unreine (schwach bromhaltige) Acetylopiansäure, und zwar sowohl durch den Mischschmelzpunkt als durch die Analyse.

I. 0·2800 *g* gaben 0·5807 *g* CO_2, 0·1121 *g* H_2O.
II. 0·1522 *g* gaben 0·0084 *g* AgBr.

Gef. C 56·54, H 4·48, Br 2·35%. Ber. für $C_{12}H_{12}O_6$ C 57·12, H 4·80%.

Das Brom war also zur Bromierung des Essigsäureanhydrids verbraucht worden.[1] Der dadurch gebildete Bromwasserstoff hat die Umwandlung des Opiansäure-*n*-methylesters in Acetylopiansäure bewirkt, ähnlich, wie nach dem früheren auch Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure die gleiche Umwandlung bewirken. Der Bromgehalt des Präparats kommt daher, daß auch das gebildete Bromessigsäureanhydrid sich an der Reaktion beteiligen konnte und befindet sich daher in der Acetylgruppe.

Acetylierung des Bromopiansäure-*n*-methylesters: Bromopiansäuremethylesterdiacetat, Acetylbromopiansäure.

I. 5 *g* Bromopiansäure-*n*-methylester wurden in 25 cm^3 Essigsäureanhydrid eingetragen, ein Tropfen Schwefelsäure

[1] Brom wirkt schon bei Zimmertemperatur auf Essigsäureanhydrid ein; die Reaktion geht anfangs langsam, unterliegt aber einer autokatalytischen Beschleunigung (Urech, Ber. D. ch. G., *13*, 1687 [1880]). Dagegen wird Essigsäure von Brom am Wasserbad nicht angegriffen (Hell und Mühlhäuser, Ber. D. ch. G.. *11*, 241 [1878]).

zugefügt und eine Stunde stehen gelassen, dann mit Wasser geschüttelt. Es bildeten sich farblose, glänzende Krystalle (6·3 *g*), die bei 115 bis 120° schmolzen. Behufs Reinigung wurden sie in Benzol gelöst und Petroläther bis zur Trübung zugesetzt. So wurden kurze Nadeln vom Schmelzpunkt 132 bis 132·5° erhalten. Durch Verdunsten einer benzolischen Lösung konnten 0·5 bis 1 *cm* lange, dicke Prismen erhalten werden. Diese wurden von Herrn Hofrat Prof. V. v. Lang untersucht, der darüber folgendes mitteilt:

»Krystallsystem: rhombisch. $a : b = 1 : 0{\cdot}591$.
Beobachtete Formen: 100, 001, 110, 940.

	Gerechnet	Beobachtet
100.110...	59° 25′	59° —61°
110.$\bar{1}$10...	61 10	60 40′—61 50′
100.940...	43 14	42 30 —44
940.110...	16 11	15 40 —18
940.$\bar{9}$40...	93 32	

Die Krystalle sind sechsseitige Prismen (110 und 100) mit dazu senkrechter Endfläche 001. Auf Fläche 100 sieht man in symmetrischer Lage schön die beiden optischen Achsen mit einem Winkel von beiläufig 100° und negativem Charakter. Die Achsenebene ist parallel der Kante 100.001, was für das rhombische System spricht. Die Winkel dieses Prismas, obwohl an einzelnen Krystallen oft ganz gut meßbar, stimmen aber an verschiedenen Individuen um Grade nicht, was von Wiederholungen der Flächen herkommen mag. Auch für das Prisma (940), dessen Flächen recht gut sind, konnten aus demselben Grund keine guten Messungen erhalten werden. Doch sieht man durch Fläche 001 im Polarisationsapparat keine Zwillingsstruktur.«

Die Analyse bewies das Vorliegen des Bromopiansäure-*n*-methylesterdiacetats.

I. 0.2561 *g* gaben 0·4170 *g* CO_2, 0·1014 *g* H_2O.
II. 0·2438 *g* gaben nach Zeisel 0·4266 *g* AgJ.

Gef. C 44·40, H 4·43, OCH_3 23·12%; ber. für $C_{15}H_{17}O_8Br$ = $= C_{12}H_8O_5Br(OCH_3)_3$ C 44·43, H 4·23, OCH_3 22·97%.

Bezüglich des Verhaltens gegen Wasser steht dieses Diacetat zwischen denen des Opiansäure- und des Nitroopiansäureesters. Das Diacetat des Opiansäureesters geht beim Kochen mit Wasser ziemlich leicht in Opiansäureester über, der selbst gegen Wasser sehr widerstandsfähig ist, das des Nitroopiansäureesters wird schwerer angegriffen und gibt Nitroopiansäure. Als das Diacetat des Bromopiansäureesters 4 Stunden mit Wasser gekocht wurde, trat Lösung ein. Nach dem Einengen entstand eine Krystallisation vom Schmelzpunkt 160 bis 180°. Beim Ausziehen mit kaltem Benzol blieb Bromopiansäure ungelöst (Schmelzpunkt 200°, Nachweis durch den Mischschmelzpunkt). Beim Verdunsten der Benzollösung blieb am Boden der Schale eine kleine Menge Krystalle vom Schmelzpunkt 128°, die durch den Mischschmelzpunkt als unverändertes Diacetat erkannt wurden. Am Rand der Schale war ein Sirup, der allmählich krystallisierte, dann bei 90° schmolz und mit Bromopiansäure-*n*-methylester den Mischschmelzpunkt 95° gab, also wohl damit identisch war.

Gegen Kalilauge ist das Diacetat ziemlich beständig. 0·2 *g* wurden in wenig Äthylalkohol gelöst und in eine kochende Lösung von 0·0553 *g* Ätzkali in 80 cm^3 Wasser eingetragen. Nach 5 Minuten langem Kochen wurde ausgeäthert. Der Ätherrückstand war im wesentlichen unverändertes Diacetat (0·18 *g*, Schmelzpunkt 118 bis 124°, Mischschmelzpunkt 120 bis 127°). Wurde bei Anwendung der gleichen Mengenverhältnisse eine halbe Stunde gekocht, so wurden etwa $^2/_3$ zu Bromopiansäure verseift, $^1/_3$ blieb unverändert.

Bei sechsstündigem Kochen von 0·2 *g* Diacetat mit 40 cm^3 Methylalkohol trat keine nachweisbare Veränderung ein.

Methylalkoholischer Chlorwasserstoff verwandelt das Bromopiansäureesterdiacetat ebenso wie den analogen Nitroopiansäureabkömmling in den ψ-Ester. 0·2 *g* wurden mit 20 cm^3 einprozentigen methylalkoholischen Chlorwasserstoffs 15 Minuten gekocht, dann noch warm mit Wasser bis zur starken Trübung versetzt. Es krystallisierten 0·14 *g* Bromopiansäure-ψ-methylester aus (Schmelzpunkt 98 bis 103°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol 102 bis 105°), der mit ψ-Ester

den Mischschmelzpunkt 103 bis 106°, mit *n*-Ester 60 bis 70° gab.

II. Ebenso wie es beim Opiansäureester der Fall ist, bleibt die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Bromopiansäure-*n*-methylester nicht bei der Bildung des Diacetats stehen, wenn die Einwirkung länger dauert. 1 *g* Normalester wurde in 5 *cm*³ Essigsäureanhydrid gelöst, mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt und 2 Tage stehen gelassen. Die Lösung färbte sich zuerst weingelb und wurde dann farblos. Nach dem Eingießen in die sechsfache Menge Wasser entstanden weiße Krystalle (1·06 *g*) vom Schmelzpunkt 110 bis 111°, die in Benzol leicht löslich waren. Die Reinigung geschah durch Versetzen der warmen Benzollösung mit Petroläther. Beim Erkalten schieden sich kugelige Krystallaggregate vom Schmelzpunkt 116° aus.

I. 0·2992 *g* gaben 0·4777 *g* CO_2, 0·0908 *g* H_2O.

II. 0·2292 *g* gaben nach Zeisel 0·3275 *g* AgJ.

III. 0·2684 *g* gaben nach Wenzel ein Destillat, welches 9·62 *cm*³ 0·08470norm. Kalilauge verbrauchte.

Gef. C 43·53, H 3·40, OCH_3 18·88, CH_3CO 13·06%; ber. für $C_{12}H_{11}O_6Br = C_8H_2O_3Br(OCH_3)_2(COCH_3)$ C 43·50, H 3·35, OCH_3 18·74, CH_3CO 12·99%.

Es war also Acetylbromopiansäure entstanden, die zuerst von Bistrzycki und Czamański[1] bei der Einwirkung von Acetessigester und Essigsäureanhydrid auf Bromopiansäure erhalten worden war; Acetessigester wurde zugesetzt, weil der Versuch einen anderen Zweck hatte.

Zum Vergleich wurde Acetylopiansäure auch aus Bromopiansäure dargestellt. 1 *g* Bromopiansäure löst sich selbst beim Erwärmen nicht in 5 *cm*³ Essigsäureanhydrid. Wird aber zu der abgekühlten Mischung ein Tropfen Schwefelsäure gegeben, so tritt Erwärmung und sofortige Lösung ein. Nach einigen Stunden wurde in 30 *cm*³ Wasser gegossen. Die ausgeschiedenen Krystalle schmolzen bei 114 bis 115°. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wurden lange Nadeln vom kon-

[1] Mém. soc. Fribourgeoise Sc. nat., *1*, 171 (1901).

stanten Schmelzpunkt 116° erhalten. Dieses Präparat gab mit dem aus Bromopiansäure-*n*-ester erhaltenen keine Schmelzpunktserniedrigung.

Bromopiansäureanhydrid.

Erhitzt man Acetylbromopiansäure auf 100°, so erleidet sie allmählich eine Veränderung. Nach 10 Stunden schmolz sie bei ungefähr 182°, nach weiteren 2 Tagen bei 195°. Es lag keine Umwandlung in Bromopiansäure vor, da das Produkt mit der Säure eine Schmelzpunktserniedrigung gab. Es lag nahe, die Bildung von Bromopiansäureanhydrid zu vermuten, zumal die gleiche Umwandlung auch bei der Acetylopiansäure eintritt. Ein Stoff, der als Bromopiansäureanhydrid angesprochen werden muß, wurde von dem einen von uns[1] in kleiner Menge beim Bromieren von Opiansäureanhydrid und beim Erhitzen von Bromopiansäure auf 220° erhalten, aber nicht analysiert. Der Schmelzpunkt war bei 250 bis 251° gefunden worden. Es schien daher wünschenswert, das Anhydrid genauer zu untersuchen.

Zur Darstellung des Anhydrids eignet sich das Erhitzen der Acetylbromopiansäure auf höhere Temperatur. 1 *g* davon wurde 30 Minuten in einem Rohr im Ölbad erhitzt, so daß die Temperatur innerhalb dieser Zeit langsam von 100 auf 200° stieg. Dann wurde die Temperatur 200° noch 10 Minuten eingehalten. Die so erhaltene glasige Masse wurde aus Aceton umkrystallisiert. Man erhielt weiße Flöckchen, bei nochmaligem Umkrystallisieren Nadeln, die bei 256 bis 258° schmolzen und die Zusammensetzung des Bromopiansäureanhydrids zeigten.

0·2010 *g* gaben 0·3134 *g* CO_2, 0·0530 *g* H_2O.

Gef. C 42·52, H 2·95%; ber. für $C_{20}H_{16}O_9Br_2$ C 42·85, H 2·88%.

Noch etwas einfacher erhält man denselben Stoff, wenn man 1 *g* Acetylbromopiansäure mit 10 *g* geschmolzener Metaphosphorsäure 3 Stunden unter öfterem Umrühren auf 180 bis 190° erhitzt. Dabei wird Essigsäuregeruch bemerkbar. Das Produkt wird mit Wasser gewaschen und das Ungelöste aus Aceton umkrystallisiert.

---

[1] Wegscheider, Mon. f. Ch., **4**, 269 (1883).

Bromopiansäure läßt sich durch Erhitzen für sich nur mit schlechter Ausbeute in das Anhydrid überführen, wie der eine von uns schon früher angegeben hat und wie auch die Wiederholung des Versuches ergab. Dagegen läßt sich das Anhydrid glatt darstellen, wenn man 1 *g* Bromopiansäure in 10 *g* geschmolzene Metaphosphorsäure einträgt und unter gutem Umrühren $3^1/_2$ Stunden auf 180 bis 200° erhitzt. Das Produkt wurde mit verdünnter Kalilauge behandelt und das Ungelöste aus Aceton umkrystallisiert. Alle diese Präparate von Bromopiansäureanhydrid zeigten denselben Schmelzpunkt und erwiesen sich durch Mischschmelzpunkte als identisch. Bezüglich der Konstitution gilt das bei der Überführung der Acetylopiansäure in Opiansäureanhydrid Gesagte.

Acetylierung des Bromopiansäure-ψ-methylesters.

1 *g* Bromopiansäure-ψ-methylester wurde in 5 cm^3 Essigsäureanhydrid gelöst, mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt und einen Tag stehen gelassen, dann in 30 cm^3 Wasser eingetragen. Es schieden sich 1·07 *g* vom Schmelzpunkt 115·5° aus (aus Wasser umkrystallisiert Nadeln vom Schmelzpunkt 116°), die mit Bromopiansäure-ψ-methylester den Mischschmelzpunkt 90°, dagegen mit Acetylbromopiansäure keine Schmelzpunktserniedrigung gaben und daher mit letzterer identisch waren.

Äthylester der Bromopiansäure.

Die Darstellung isomerer Äthylester der Nitroopiansäure war zur Zeit der Ausführung der folgenden Versuche noch nicht gelungen;[1] nur ein Ester, der als der ψ-Ester aufgefaßt werden konnte, und das Diacetat des *n*-Äthylesters waren bekannt.[2] Es war daher von Interesse, zu versuchen, ob man bei der Bromopiansäure, die ja in ihrem Verhalten zwischen

[1] Vgl. Wegscheider und v. Kušy, Mon. f. Ch., *24*, 802 (1903). Im folgenden wird die Darstellung des isomeren Nitroopiansäureäthylesters beschrieben.

[2] Vgl. Wegscheider, Müller und Chiari, Mon. f. Ch., *29*, 716, 737 (1908).

der Opiansäure und der Nitroopiansäure steht, die isomeren Äthylester erhalten könne. Dies erwies sich in der Tat als möglich; aber immerhin ist die Darstellung des Bromopiansäure-*n*-äthylesters schwieriger als die des Methylesters.

Ein Bromopiansäureäthylester vom Schmelzpunkt 78° ist bereits von Tust[1] durch Veresterung mit $HCl—C_2H_6O$ erhalten worden; die Frage seiner Konstitution ließ er offen. Denselben Ester (Schmelzpunkt 76 bis 77°) haben wir durch halbstündiges Kochen einer mit $^3/_4$ cm^3 Schwefelsäure versetzten Lösung von 1 *g* Bromopiansäure in 15 cm^3 Äthylalkohol erhalten; er ist jedenfalls der ψ-Ester.

Der isomere Bromopiansäure-*n*-äthylester läßt sich aus dem Silbersalz erhalten. 5 *g* bromopiansaures Silber (dargestellt durch Fällung des Ammonsalzes mit Silbernitrat und im Vakuum sorgfältig getrocknet) wurden mit wasserfreiem Aceton übergossen und mit Jodmethyl versetzt, 2 Tage stehen gelassen, filtriert und die Lösung verdunsten gelassen. Es hinterblieb ein Sirup, der zunächst nicht krystallisieren wollte, auch nicht beim Anreiben mit Alkohol oder Benzol. Nach zehntägigem Stehen im Vakuum trat ein Aufschäumen ein, worauf die Substanz erstarrte; Schmelzpunkt 67°, in Benzol sehr leicht löslich. Gereinigt wurde sie durch Versetzen der methylalkoholischen Lösung mit Wasser, bis eben noch keine bleibende Trübung entstand. Diese Lösung schied dann lange, glänzende Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 74 bis 75° aus. Mit dem ψ-Äthylester gaben sie den Mischschmelzpunkt 45 bis 52°. Aus dieser Schmelzpunktserniedrigung, der Bildungsweise und der Analyse folgt, daß Bromopiansäure-*n*-äthylester vorlag.

0·2242 *g* gaben nach Zeisel 0·4985 *g* AgJ.

Aus 100 Teilen erhalten 222·3 Teile AgJ; ber. für $C_{12}H_{13}O_5Br$ = = $C_8H_2O_2Br(OCH_3)_2(OC_2H_5)$ 222·2 Teile.

Ebenso wie die Methylester zeigen auch die isomeren Äthylester der Bromopiansäure nur einen geringen Schmelzpunktsunterschied; in beiden Fällen schmilzt der Normalester etwas tiefer.

[1] Ber. D. ch. G., *25*, 1996 (1892).

Bromopiansäureäthylesterdiacetat.

Die mit 2 Tropfen Schwefelsäure versetzte Lösung von 1 *g* Bromopiansäure-*n*-äthylester in Essigsäureanhydrid wurde 10 Minuten stehen gelassen, dann in Wasser gegossen. Es bildeten sich große, glänzende Krystalle, die im Aussehen denen des Bromopiansäuremethylesterdiacetats täuschend ähnlich waren und sich auch durch den Schmelzpunkt nur sehr wenig unterschieden, aber damit eine starke Schmelzpunktserniedrigung gaben. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 130 bis 131°, nach dem Ausfällen aus Benzol durch Petroläther bei 131 bis 132°, der Mischschmelzpunkt mit dem Methylesterdiacetat bei 118 bis 119°.

0·2800 *g* gaben 0·4700 *g* CO_2, 0·1206 *g* H_2O.

Gef. C 45·77, H 4·82%; ber. für $C_{16}H_{19}O_8Br$ C 45·81, H 4·56%.

Nitroopiansäure-*n*-methylester.

Der wahre Nitroopiansäuremethylester wurde bei der ersten Darstellung aus dem Silbersalz[1] in recht schlechter Ausbeute erhalten (0·44 *g* aus 7 *g* Salz).[2] Auch die zuerst von H. Meyer[3] ausgeführte Darstellung mit Diazomethan führt leicht zu Mißerfolgen.[4] Es hat sich nun gezeigt, daß man den Ester auch aus dem Silbersalz in ziemlich befriedigender Ausbeute erhalten kann, wenn man Chloroform als Verdünnungsmittel verwendet und jede Erwärmung vermeidet.

7·6 *g* nitroopiansaures Silber, welches zuerst im Vakuum, dann 2 Stunden bei 100° getrocknet worden war, wurden mit 60 *cm*³ reinen Chloroforms übergossen und 4 *cm*³ Jodmethyl hinzugefügt. Nach 4 Stunden wurde abgesaugt und das Filtrat im Vakuum eingedunstet. Es bleibt ein Sirup, der beim Anreiben erstarrt. Nun wurde mit Benzol bei Zimmertemperatur ausgezogen. Ungelöst blieb Nitroopiansäure. Die Benzollösung wurde mit wenig niedrig siedendem Petroläther versetzt und

---

[1] Wegscheider und v. Kuśy, Mon. f. Ch., *24*, 801 (1903).

[2] Vgl. auch H. Meyer, Mon. f. Ch., *26*, 1298 (1905); Wegscheider, Müller und Chiari, ebendort, *29*, 743 (1908).

[3] Mon. f. Ch., *26*, 1299 (1905).

[4] Wegscheider und Chiari, Mon. f. Ch., *29*, 743 (1908).

von der kleinen Menge ausgeschiedenen Öls abgegossen, dann mit viel Petroläther versetzt. Es schieden sich kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 76 bis 77° ab, der durch Umkrystallisieren auf 78° erhöht werden konnte. Auch das zuerst ausgefällte Öl konnte zum Krystallisieren gebracht werden. Ausbeute 3·4 *g*.

0·2674 *g* gaben bei der Methoxyl- und nachfolgenden Methylimidbestimmung 0·6969 *g* AgJ (davon 0·6653 *g* bei der Methoxylbestimmung).

OCH_3 gef. 34·43, ber. für $C_{11}H_{11}O_7N = C_8H_2O_4N(OCH_3)_3$ 34·59%.

Zur Identifizierung sollte der Mischschmelzpunkt mit einem $1^1/_2$ Jahre alten Präparat von einer früheren Darstellung gemacht werden. Dies scheiterte daran, daß dieses sich teilweise zersetzt hatte und nunmehr den Schmelzpunkt 60 bis 100° zeigte.

Durch Auflösen von 0·5 *g* *n*-Ester in 5 cm^3 Essigsäureanhydrid und Zusatz von 2 Tropfen Schwefelsäure unter Wasserkühlung konnte er in das von Wegscheider und Müller[1] auf anderem Weg erhaltene Nitroopiansäuremethylesterdiacetat übergeführt werden. Nach 10 Minuten wurde das Gemisch in 30 cm^3 Wasser eingetragen und geschüttelt. Die erhaltene Krystallisation schmolz bei 158 bis 159°. Daß sie von Nitroopiansäure verschieden war, bewies der Mischschmelzpunkt.

Bei einem Versuch, den rohen *n*-Methylester durch Fällung aus alkoholischer Lösung mit Wasser zu reinigen, trat Umlagerung in den ψ-Ester ein. Da sich der Äthylester jedenfalls ähnlich verhalten wird, ist dadurch erklärt, warum Wegscheider und v. Kuśy[2] aus nitroopiansaurem Silber und Jodäthyl nur den schon bekannten ψ-Ester erhielten; sie hatten die Anwendung von Alkohol nicht vermieden.

Nitroopiansäure-*n*-äthylester.

Unter Anwendung von Chloroform als Verdünnungsmittel gelingt die bisher vergeblich versuchte Darstellung dieses Esters ohne Schwierigkeit.

---

[1] Mon. f. Ch., *29*, 733 (1908).

[2] Mon. f. Ch., *24*, 802 (1903).

13 *g* nitroopiansaures Silber (zuerst im Vakuum, dann bei 100° getrocknet) wurden mit 50 cm^3 reinen Chloroforms überschichtet und mit dem $1^1/_2$fachen der berechneten Menge Jodäthyl versetzt. Nach 6 Stunden wurde abgesaugt und die Lösung verdunsten gelassen. Der Verdunstungsrückstand (8·4 *g*) wurde bei 65° weich und schmolz bei 70 bis 110°. Nun wurde mit kaltem Benzol gelöst, wobei Nitroopiansäure ungelöst blieb, und mit viel Petroläther versetzt. Zuerst schied sich eine geringe Menge eines schmierigen Produktes aus, von dem abgegossen wurde. Dann begann die Krystallisation des Äthylesters in gelben Nadeln und Tafeln vom Schmelzpunkt 80 bis 81°. Mit dem bisher bekannten Äthylester gab er den Mischschmelzpunkt 58 bis 66°. Durch Verdunsten einer benzolischen Lösung erhielt man große Krystalle. Ausbeute an reinem Ester 5·2 *g*. Auffallenderweise ist der Schmelzpunkt etwas höher als der des *n*-Methylesters.

0·2589 *g* gaben bei der Methoxyl- und Methylimidbestimmung 0·6426 *g* AgJ (davon 0·6315 *g* bei der Methoxylbestimmung).

AgJ gef. 248·2%, ber. für $C_{12}H_{13}O_7N = C_8H_2O_4N(OCH_3)_2(OC_2H_5)$ 248·8%.

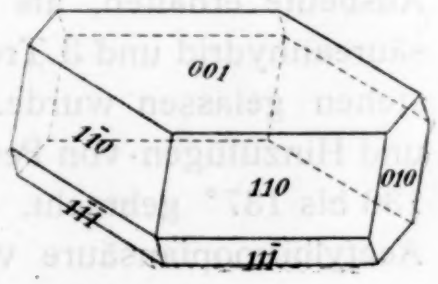
Über die Krystallform hatte Herr Hofrat Prof. V. v. Lang die Güte, folgendes mitzuteilen:

»Krystallsystem monoklin, $ac = 111° 51'$.

$a : b : c = 0·4710 : 1 : 0·5351$.

Beobachtete Formen: 010, 001, 110, $11\bar{1}$.

	Gerechnet		Beobachtet	
010.110...	66°	23′	*66°	23′
110.1$\bar{1}$0...	47	14	47	28
$\bar{1}\bar{1}$1.001...	63	39	*63	39
001.110...	70	4	*70	4
110.11$\bar{1}$...	46	17	47	3
010.11$\bar{1}$...	67	33		
11$\bar{1}$.1$\bar{1}\bar{1}$...	44	57	45	24
110.1$\bar{1}\bar{1}$...	67	21		



Die braungelben Krystalle eignen sich wegen Verwachsungen schlecht zu Messungen; auch sind die Flächen (110) rauh, die Fläche (010) und Flächen $11\bar{1}$ muschelig, letztere überdies sehr schmal. Habitus plattenförmig nach (001), doch finden sich auch dickere Krystalle (siehe Figur), wo die Formen (001) und (110) gleich entwickelt sind. Auf Fläche 001 ist eine optische Achse sichtbar; Achsenebene parallel der Symmetrieebene.«

Der Ester läßt sich bei vorsichtigem Arbeiten in das von Wegscheider und Müller[1] auf anderem Weg dargestellte Diacetat überführen. 1 *g* Ester wurde mit 5 cm^3 Essigsäureanhydrid und 3 Tropfen Schwefelsäure 10 Minuten stehen gelassen, dann mit Wasser geschüttelt. Die erhaltene Krystallisation schmolz bei 90 bis 108°, nach dem Ausfällen aus Benzol durch Petroläther bei 100° und erwies sich durch den Mischschmelzpunkt als identisch mit dem Präparat von Wegscheider und Müller.

Durch seine Bildungsweise und die Überführung in das Diacetat ist der neue Ester als der normale Ester gekennzeichnet. Der bisher allein bekannte, bei 96° schmelzende Ester ist daher der ψ-Ester.

Gegen längere Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure ist der Nitroopiansäure-*n*-äthylester unbeständiger als der Opiansäureester. Als 0·5 *g* Nitroopiansäureäthylester mit 5 cm^3 Essigsäureanhydrid und 4 Tropfen Schwefelsäure $1^1/_2$ Stunden stehen gelassen wurde, erhielt man beim Schütteln mit Wasser Krystalle vom Schmelzpunkt 132 bis 135°. Dieselben Krystalle wurden auch in quantitativer Ausbeute erhalten, als 1 *g* Nitroopiansäure mit 5 cm^3 Essigsäureanhydrid und 3 Tropfen Schwefelsäure eine Viertelstunde stehen gelassen wurde. Durch Lösen in heißem Essigäther und Hinzufügen von Petroläther wurde der Schmelzpunkt auf 136 bis 137° gebracht. Die zweite Bildungsweise zeigt, daß Acetylnitroopiansäure vorlag. Diese ist aus Nitroopiansäure

[1] Mon. f. Ch., *29*, 740 (1908).

schon von Liebermann und Kleemann[1] mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, von Bistrzycki und Czamański[2] bei der Einwirkung von Azetessigester und Essigsäureanhydrid erhalten worden. Erstere geben keinen Schmelzpunkt an, letztere 138 bis 139°.

Herrn Hofrat V. v. Lang sagen wir für die Ausführung der Krystallmessungen besten Dank.

---

1 Ber. D. chem. G., *19*, 2288 (1886).

2 Mém. soc. frib. Sc. nat., *1*, 176 (1901).

GENERAL L...
FEB 9 1920
UNIV. OF MINN.

Kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

37. Band, 6. Heft

(Mit 4 Textfiguren)

(Ausgegeben am 30. Juni 1916)

Wien, 1916

Aus der kaiserlich-königlichen Hof- und Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder

k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler

Buchhändler der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

Inhalt

Seite

Hönigschmid O. und **Horovitz St.,** Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 86. Revision des Atomgewichtes des Thoriums. Analyse des Thoriumbromids 305

— und **Horovitz St.,** Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 87. Zur Kenntnis des Atomgewichtes des Ioniums . 335

Meyer St., Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 88. Die Lebensdauer des Ioniums und einige Folgerungen aus der Bestimmung dieser Konstante 347

Knöpfer G., Über die Einwirkung von Hydrazin und Azinen auf Chloral- und Bromalhydrat 357

Kremann R., Über die Energieänderung binärer Systeme. VIII. Mitteilung. Über den Zusammenhang der Mischungswärmen und Dampfdruckkurven binärer Systeme. (Mit 4 Textfiguren) 369

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

Kragen S., Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Cadmiums mit Pyridin.

Herzig J. und **Wenzel F.,** Versuche zur Darstellung von Methylisobutyl- und Dimethylisobutylphloroglucin.

Herzig J. und **Wenzel F.,** Über Tetra- und Pentamethylorcin. (II. Mitteilung.)

Grün A., Zur Kenntnis der komplexen Borate (experimentell bearbeitet von H. Nossowitsch).

Wolchowe H., Triazole aus Dibenzamid, beziehungsweise Diparatoluylamid und Hydrazinsalzen.

Schluck G., Verhalten von Tellur gegen Wasserstoffsuperoxyd.

Wegscheider R., Über wässerige Ammoncarbonatlösungen und über Hydrolyse im allgemeinen.

Skrabal A., Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Studien. Nr. 1. Die Größe der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.

— und **Gruber J.,** Zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen. Nr. 12. Die Kinetik der Jodatbildung aus Jod neben Trijodion.

Kornfeld G., Ein Beitrag zur Frage der Überschreitungserscheinungen.

Zehenter J., Über Paraoxytolylsulfon.

Kremann R. und **Grasser G.,** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. VII. Mitteilung. (Mit 7 Textfiguren).

Kremann R. und **Csanyi W.,** Über den Einfluß von Substition in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. VIII. Mitteilung. (Mit 1 Textfigur).

Kremann R. und **Schniderschitsch N.,** Versuche über die Löslichkeit von Kohlensäure in Chlorophyllösungen. (Mit 10 Textfiguren.)

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung

Nr. 86

Revision des Atomgewichtes des Thoriums. Analyse des Thoriumbromids

Von

Otto Hönigschmid und Stefanie Horovitz

Ausgeführt mit Unterstützung der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Februar 1916)

Die Veranlassung zu einer Revision des Atomgewichtes des Thoriums bot uns die in der folgenden Mitteilung beschriebene Untersuchung über das Atomgewicht des Isotopengemisches von Thorium-Ionium. Da es uns dabei darauf ankam, diesen Wert möglichst genau zu ermitteln und selbst kleine Unterschiede zwischen den Atomgewichten von reinem Thorium und dem Thor-Ioniumgemisch mit Sicherheit feststellen zu können, so hatten wir uns zunächst darüber schlüssig zu werden, welche Analysenmethode die größte Genauigkeit bei der Bestimmung des fraglichen Atomgewichtes gewährleiste.

Als brauchbarste Methode zur Ermittlung des Atomgewichtes des Thoriums erwies sich bisher die sogenannte Sulfatmethode, nach welcher wasserfreies Thorsulfat durch Glühen auf Weißglut in Oxyd verwandelt wird, worauf sich aus der Relation von Thorsulfat zu Thoroxyd das Atomgewicht berechnen läßt. Auch der derzeit gültige internationale Wert $Th = 232 \cdot 4$, der aus den Bestimmungen von Nilson und Krüss und Nilson abgeleitet wurde, ist nach dieser Methode ermittelt worden.

B. Brauner,[1] der auf dem Gebiete der Atomgewichtsforschung überhaupt und speziell in Fragen des Atomgewichtes des Thoriums in Anbetracht großer persönlicher Erfahrung als Autorität spricht, unterzieht die Sulfatmethode in ihrer Anwendung zur Bestimmung des Atomgewichtes des Thoriums einer eingehenden Kritik, wobei er zu dem Schlusse kommt, daß diese Methode einige unkontrollierbare Fehlerquellen aufweist.

Zur Ausführung einer derartigen Bestimmung nach der Sulfatmethode muß nämlich krystallwasserhaltiges Thorsulfat, sei es nun das Okto- oder Enneahydrat, durch Erhitzen entwässert werden zum Zwecke der Umwandlung in das zu wägende Sulfatanhydrid. Brauner sagt nun über diese Operation: »Nach den Erfahrungen des Referenten (Brauner) verträgt das Thoriumsulfat eine Temperatur von 450°, bei der es seinen Wassergehalt bis auf Spuren verliert, ohne zersetzt zu werden. Es ist aber ungemein schwer — ja theoretisch sogar unmöglich — das Sulfat einer verhältnismäßig schwachen Basis, wie es die Thorerde ist, völlig zu entwässern, ohne daß es beim Erhitzen auf 450 bis 500° mit den letzten Spuren Wasser Schwefelsäure zu verlieren beginnt. Dieselben Erfahrungen habe ich schon beim Entwässern des einer stärkeren Basis entsprechenden Cerosulfatoktohydrats gemacht.«

Man wird demnach niemals sicher sein können, daß das durch Erhitzung aus dem Hydrat dargestellte Sulfatanhydrid ein wohl definiertes Salz sei, das absolut frei ist von Wasser und andrerseits auch nicht spurenweise Dissoziation unter Verlust von SO_3 erlitten hat. Eine direkte Prüfung des Salzes zum Nachweis vorhandener Spuren von Wasser oder von bereits gebildetem Thoroxyd erscheint gänzlich ausgeschlossen, so daß bei noch so sorgfältiger Arbeit und bei noch so guter Übereinstimmung der Analysenresultate der Zweifel bestehen bleiben wird. Beide Fehlerquellen werden aber das Atomgewicht im entgegengesetzten Sinne beeinflussen. Zurückgebliebenes Krystallwasser täuscht ein zu niedriges, partielle Dissoziation des Sulfats hingegen ein zu hohes Atomgewicht vor.

---

[1] B. Brauner, Abegg, Handbuch, III, 2, p. 800.

Als weitere Fehlerquelle dieser Methode kommt hinzu, daß es nach den Erfahrungen Brauner's beim Abwägen des Thoroxyds »unmöglich ist, den Wägungsfehler zu eliminieren, der dadurch veranlaßt wird, daß die erkaltende Thorerde nach dem Glühen durch Adsorption oder Kondensation der Luft an ihrer Oberfläche stets an Gewicht zunimmt«. Wollte man diesen Fehler beheben, so müßte man die Thorerde nach dem Glühen sofort ins Vakuum bringen und auch im luftleeren Raum wägen, was jedenfalls nur mit Hilfe einer komplizierten Apparatur möglich wäre. Jedenfalls hat man bei den bisherigen Atomgewichtsbestimmungen des Thoriums nach der Sulfatmethode den Schwierigkeiten einer genauen Wägung der geglühten Thorerde keineswegs in genügender Weise Rechnung getragen, obwohl durch die erwähnte Gewichtszunahme wieder ein zu hohes Atomgewicht vorgetäuscht wird.

Diese vollständig berechtigten Bedenken, die man gegen die Sulfatmethode erheben muß, erwecken natürlich Zweifel an der Zuverlässigkeit der mit ihrer Hilfe ermittelten Atomgewichtswerte und lassen sie namentlich ungeeignet erscheinen zu Zwecken einer vergleichenden Atomgewichtsbestimmung, bei welcher es auf die Feststellung eventuell sehr kleiner Zahlenunterschiede ankommt.

Als beste und zuverlässigste Methode zur Bestimmung von Atomgewichten hat sich bisher noch immer die Analyse von Halogenverbindungen erwiesen, in der Form, wie sie von T. W. Richards und seiner Schule ausgearbeitet worden ist. Man hat aber bisher die Analyse von Thoriumhalogeniden zum Zwecke der Atomgewichtsbestimmung noch niemals versucht. Der Grund hierfür ist wohl in den großen Schwierigkeiten zu suchen, welche die Handhabung dieser so schwer darstellbaren, hygroskopischen und leicht zersetzlichen Verbindungen bietet.

Das Thoriumchlorid oder -bromid kann nur auf pyrogenem Wege gewonnen werden, da eine Entwässerung des aus wässeriger Lösung stets wasserhaltig sich abscheidenden Salzes ohne gleichzeitige Zersetzung nicht möglich ist. Dadurch gestaltet sich die Darstellung des Analysenmaterials schon sehr schwierig, zumal bei den hohen Temperaturen, die für die

Sublimation der Halogenide benötigt werden, jegliches bisher gebräuchliche Gefäßmaterial, sei es durch das Halogen oder durch die Thorverbindungen selbst, angegriffen wird.

Es sind dies dieselben Schwierigkeiten, denen der eine von uns bei seiner Revision des Atomgewichtes des Urans[1] durch Analyse des Uranobromids begegnete. Nachdem es ihm aber gelungen war, einen Apparat aus Quarzglas zu konstruieren, der es ermöglicht, Uranobromid durch Erhitzen eines Gemisches von Uranoxyd und Kohle im Bromstrom darzustellen, zu sublimieren, zu schmelzen und in absolut trockenem Luftstrom in ein Wägeglas einzuschließen, ohne daß es mit der feuchten Außenluft in Berührung kommt, lag der Gedanke nahe, im gleichen Apparat auch die Darstellung des Thoriumbromids zu versuchen.

Einige Vorversuche ließen auch einen vollen Erfolg erwarten. Es zeigte sich allerdings, daß beim Thorium die Schwierigkeiten noch größer sind als beim Uran. Die benötigte Sublimationstemperatur ist wesentlich höher und infolgedessen auch die Gefahr größer, daß die Quarzgeräte angegriffen werden, was wiederum Verunreinigung des Analysenmaterials zur Folge hätte und damit die Anwendbarkeit der Methode in Frage stellen würde. Doch wie die weitere Untersuchung zeigte, gelingt es bei genügender Arbeitserfahrung, dieser Gefahr vollständig zu begegnen, so daß wir heute glauben, in der Analyse des Thoriumbromids die zuverlässigste Methode zur Bestimmung des Atomgewichtes des Thoriums gefunden zu haben.

Von anderen Atomgewichtsbestimmungen nach der Halogenidmethode unterscheidet sich die im folgenden beschriebene sowie die des Urans namentlich dadurch, daß für jede einzelne Analyse das Bromid individuell hergestellt werden muß, während man sonst einen entsprechenden Vorrat von Chlorid oder Bromid desjenigen Elementes, dessen Atomgewicht ermittelt werden soll, darstellt und für die Einzelbestimmungen davon aliquote Teile verwendet.

Während also in diesem letzteren Falle die Differenzen in den Resultaten nur durch die unvermeidlichen Analysenfehler

---

[1] O. Hönigschmid, M. f. Ch., *36*, 51 (1915).

veranlaßt sind, kommt bei der Bestimmung der Atomgewichte von Uran und Thor durch die Analyse der Bromide noch ein neues Moment hinzu, nämlich die Möglichkeit kleiner Differenzen in der Zusammensetzung des für jede Bestimmung eigens hergestellten Analysenmaterials. Es ist ja zu bedenken, daß zur Darstellung dieser Bromide sehr hohe Temperaturen, zirka 1000°, benötigt werden, es also außerordentlich schwer ist, immer absolut gleiche Versuchsbedingungen einzuhalten, zumal sowohl Thor- als auch Uranobromid zur Dissoziation bei hoher Temperatur neigen. Es ist deshalb auch nicht zu erwarten, daß man bei den Analysen von Thoriumbromid eine so ausgezeichnete Übereinstimmung der Resultate wird erzielen können, wie sie etwa bei langen Analysenserien anderer nicht sublimierter Bromide erreicht worden ist. Man muß sich hier also mit einer etwas größeren mittleren Abweichung vom Mittel begnügen, die aber bei unseren Versuchen auch nicht den Wert von $\pm 0{\cdot}015$ übersteigt.

Ausgangsmaterial.

Es gehört auch heute noch nicht zu den leichtesten Aufgaben des Chemikers, im Laboratorium vollkommen reine Thorpräparate darzustellen, zumal wenn man nicht über große persönliche Erfahrungen in der Chemie der seltenen Erden verfügt.

Wir sind deshalb der Österreichischen Gasglühlicht- und Elektrizitätsgesellschaft (Auergesellschaft) in Atzgersdorf zu ganz besonderem Danke für die Überlassung eines sehr reinen Thoriumpräparates verpflichtet.

Über Veranlassung des Herrn Direktors Karl Peters hat Herr Dr. Ph. Hoernes in der chemischen Fabrik in Atzgersdorf für uns ein Thorpräparat hergestellt, über dessen Reinigung und technische Reinheitsprobe er uns folgendes mitteilt:

»100 *kg* reinstes Thornitrat für Glühkörperzwecke wurden als Thorammonnitrat noch fünfmal aus Wasser umkrystallisiert, wobei die Lauge jedesmal entfernt wurde. Das so hergestellte Thorammonnitrat betrug $13{\cdot}9$ *kg*.

Zur Bestimmung der mit Oxalsäure nicht fällbaren Bestandteile wurde eine $19{\cdot}696$ *g* ThO_2 entsprechende Menge

mit reinster rückstandfreier Oxalsäure ausgefällt und die Lösung auf 400 cm^3 verdünnt. 200 cm^3 des klaren Filtrats gaben eingedampft und geglüht 0·0009 g Rückstand, somit auf Oxyd gerechnet 0·007 % Rückstand.

Nach Ausfällung von zirka 95 % des Thoriums mit Schwefelsäure gaben die restlichen 5 % reinstes weißes Oxyd (Mantelprobe).«

In derselben Fabrik war schon vor Jahren in gleicher Weise ein Thorpräparat hergestellt worden, welches Exner und Haschek für die genaue Untersuchung des Thoriumspektrums verwendeten und das sich dabei als vollkommen rein und frei von seltenen Erden erwies.

Fachleute der Thoriumindustrie, wie L. Haitinger, K. Peters, M. Meyer und Ph. Hoernes, denen wir in Anbetracht ihrer großen Erfahrung auf diesem Gebiete ein maßgebendes Urteil zugestehen müssen, erklärten uns übereinstimmend, daß sie die Krystallisation des Thoriumammoniumnitrats für die beste und zuverlässigste Methode zur endgültigen Reinigung des Thoriums halten, wofern man über genügende Materialmengen verfügt.

Wir möchten es nicht unterlassen, den Herren Direktor K. Peters und Dr. Ph. Hoernes nochmals unseren verbindlichsten Dank für ihr freundliches Entgegenkommen auszusprechen.

Es handelte sich uns zunächst darum, aus dem Thorammonnitrat ein reines, lockeres Thoroxyd zu gewinnen. Dr. Hoernes hatte schon konstatiert, daß das Präparat Spuren von durch Oxalsäure nicht fällbaren Verunreinigungen enthalte. Dieselben dürften nach seiner Meinung aus dem zu den Krystallisationen verwendeten destillierten Wasser des Fabrikslaboratoriums stammen und mußten sich durch wiederholte Krystallisation aus reinstem rückstandsfreien destillierten Wasser entfernen lassen. Zu diesem Zwecke lösten wir das Doppelnitrat in dreimal destilliertem Wasser, dessen Darstellung weiter unten näher beschrieben wird, konzentrierten die mit destillierter Salpetersäure angesäuerte Lösung in Platingefäßen auf dem elektrischen Wasserbad bis zu beginnender Krystallisation, ließen unter Eiskühlung und stetem Umrühren

auskrystallisieren und trennten die Krystalle von der Mutterlauge in der Platinzentrifuge. Dieses Umkrystallisieren wiederholten wir fünfmal, wobei etwa die Hälfte des Salzes in der Mutterlauge blieb. Sodann lösten wir das Doppelnitrat in viel reinsten Wassers, filtrierten die Lösung zur Entfernung eventuell vorhandener suspendierter Verunreinigungen durch einen Platin-Gooch-Monroetiegel und fällten aus stark salpetersaurer kochender Lösung mit besonders gereinigter Oxalsäure das Thoroxalat. Das sich rasch absetzende krystallinische Salz wurde auf einer Nutsche abgesaugt, gewaschen, mit frisch destilliertem Alkohol nachgespült und in Quarzschalen im Porzellantrockenofen getrocknet.

Das lockere Oxalat wurde darauf in mit Deckeln versehenen Quarztiegeln im elektrisch geheizten Muffelofen bei Rotglut in das Thoroxyd verwandelt. Das erhaltene Oxyd war blendend weiß. Es wurde von Prof. E. Haschek mit Hilfe des großen Gitters des Physikalischen Instituts in Wien spektroskopisch untersucht und als absolut rein und frei von allen seltenen Erden erkannt[1] (Thorpräparat Nr. I).

Ein zweites Thorpräparat stellte uns Prof. Dr. R. I. Meyer in Berlin zur Verfügung, wofür wir ihm herzlichst danken. Über die Reinigung desselben, die nach einer ganz anderen als der oben beschriebenen Methode erfolgte, teilt er uns folgendes mit:

»Gewöhnliches Gasglühlicht-Thornitrat wurde wiederholt mit Schwefelsäure als Sulfatoktohydrat gefällt, dieses entwässert, das Anhydrid in Eiswasser gelöst und aus der Lösung das Hydroxyd gefällt. Dieses wurde in Nitrat übergeführt und aus der salpetersauren Lösung desselben mit Kaliumjodat das Thoriumjodat gefällt. Nach dem Absaugen und Waschen wurde das Jodat in konzentrierter Salpetersäure gelöst und nochmals mit Kaliumjodat ausgefällt. Letzteres wurde teils in reiner Natronlauge, teils in Salzsäure unter Einleiten von Schwefeldioxyd gelöst, wobei sich in letzterem Falle Sulfattetrahydrat abscheidet. Schließlich wurde wieder

[1] Siehe auch: O. Hönigschmid und St. Horovitz, Zur Kenntnis des Atomgewichtes des Ioniums.

auf dem Wege über das Hydroxyd Thornitrat hergestellt und aus der Lösung desselben mit reiner Oxalsäure das Thoroxalat ausgefällt.« (Thorpräparat Nr. II.)

Wir erhielten das Präparat als trockenes Oxalat. Da es nach einer von Prof. Meyer ausgesprochenen Vermutung eventuell Spuren von Alkali, herstammend von der Auflösung des Jodats in Natronlauge, enthalten konnte, verglühten wir es zu Oxyd, stellten aus diesem durch Erhitzen mit Kohle im Bromstrom das Thorbromid dar und fällten aus der Lösung des letzteren mit reinster Oxalsäure wieder das Thoroxalat.

Die Reinigungsmethode mittels der Jodatfällung[1] hat sich bei quantitativen Thoriumbestimmungen ausgezeichnet bewährt und es war zu erwarten, daß sie ein vollkommen reines Thoriumpräparat liefern würde, zumal dieses schon durch die Sulfatfällung vorgereinigt war. Leider reichte die Menge des erhaltenen Thoroxyds nur für zwei Bestimmungen aus. Die Resultate der mit diesem Präparat ausgeführten Analysen Nr. 17, 17*a* und 20, 20*a* stimmen vollkommen mit denen des Thorpräparats Nr. I überein, so daß wohl für beide Proben derselbe Reinheitsgrad angenommen werden kann.

Reagenzien.

Wasser. Alles für die Analysen und die Reindarstellung der Präparate benutzte Wasser wurde in der in Harvard üblichen Weise gereinigt. Destilliertes Wasser aus dem Vorrate des Laboratoriums wurde zunächst mit alkalischer Permanganatlösung zur Zerstörung organischer Substanz und dann noch ein zweites Mal nach Zusatz von ein wenig Schwefelsäure destilliert. Zur Kondensation dienten Kühler aus reinem Zinn und zum Sammeln des Destillats gedämpfte Kolben aus Jenaglas, die schon seit Jahren zu dem gleichen Zwecke verwendet werden, so daß kaum anzunehmen ist, daß sie noch lösliche Substanz an das Wasser abgeben könnten. Die Kühlerröhren aus reinem Zinn waren direkt in die Einschnürung des Halses der Destillierkolben eingesetzt, wodurch jegliche Kork- und Kautschukverbindung vermieden werden konnte.

[1] R. J. Meyer, Zeitschr. f. anorg. Ch., *71*, 65 (1911).

Salpetersäure. Reinste konzentrierte Salpetersäure des Handels wurde aus Glaskolben mit eingeschnürtem Hals mittels Quarzkühlers destilliert und in Flaschen aus Jenaglas gesammelt. Als hauptsächlichste Verunreinigung ist Salzsäure zu fürchten. Da sich diese in den ersten Anteilen des Destillats finden muß, so wurde etwas mehr als die erste Hälfte desselben als Vorlauf verworfen und nur zirka ein Drittel der Gesamtmenge als rein angesehen.

Oxalsäure. Reinste käufliche Oxalsäure wurde aus verdünnt salzsaurer Lösung viermal umkrystallisiert und mittels der Porzellanzentrifuge abgeschleudert. Durch die Krystallisation aus salzsaurer Lösung werden am sichersten etwa vorhandene Alkalisalze entfernt. Zwei folgende Krystallisationen aus reinstem Wasser gaben die Sicherheit, daß wieder jede Spur anhaftender Salzsäure beseitigt worden sei.

Brom. Das benötigte Brom wurde nach zwei Methoden dargestellt.

1. Aus einem Gemisch von reinstem Kaliumbromid und Kaliumbromat (Kahlbaum) wurde das Brom durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, in einer konzentrierten Lösung von Calciumbromid gelöst und daraus abdestilliert. Das benötigte Calciumbromid wurde aus reinstem chlorfreien Marmorkalk und dem aus dem Bromid-Bromatgemisch erhaltenen Brom unter Zusatz von Ammoniak dargestellt.

2. Für die definitive Analysenserie II wurde Brom verwendet, das in der folgenden Weise gewonnen worden war.

Reines käufliches Brom wurde zunächst aus einer gesättigten Lösung von Kaliumbromid abdestilliert, wodurch vorhandenes Chlor wohl nahezu vollständig entfernt wird. Hierauf wurde aus Kaliumoxalat, das eigens aus Oxalsäure und Kaliumcarbonat hergestellt und durch dreimalige Krystallisation gereinigt worden war, durch Einwirkung des destillierten Broms Kaliumbromid bereitet. Unter Entwicklung von Kohlensäure vollzieht sich diese Reaktion vollkommen glatt und rasch. Die Lösung des Kaliumbromids wurde eingedampft, und zwar unter wiederholtem Zusatz kleiner Mengen von Permanganat und Schwefelsäure, wodurch etwas Brom in Freiheit gesetzt wird. Durch die lang andauernde Einwirkung kleiner Mengen Brom

auf die heiße Bromidlösung wird, worauf schon Baxter hingewiesen, am sichersten jede Spur von Jod entfernt. Das zur Trockene eingedampfte Kaliumbromid wurde nun zur Zerstörung organischer Substanzen im Platintiegel geschmolzen.

Aus der Lösung dieses Bromids wurde das Brom neuerdings durch Permanganat und Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Die angewandte Menge des Permanganats wurde so bemessen, daß sie nur zur Zersetzung von etwa drei Viertel der Gesamtmenge des Kaliumbromids ausreichte, so daß das Brom zunächst in der überschüssigen Bromidlösung gelöst blieb und daraus abdestilliert werden konnte. Durch diese zweite Destillation aus Kaliumbromidlösung muß jegliche letzte Spur von Chlor entfernt worden sein. Diese Reinigungsmethode hat sich im Harvardlaboratorium bei vielen Atomgewichtsbestimmungen aufs beste bewährt und ist wohl derzeit als die zuverlässigste anzusehen. Für die Reinheit des so dargestellten Broms sprechen wohl am besten die aus den Analysen für das Verhältnis Ag : Ag Br berechneten Zahlen, die noch später näher diskutiert werden sollen.

Silber. Das zur Ausführung der Analysen nötige Silber wurde nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt.

1. Silbernitrat wurde durch fünfmalige Krystallisation aus salpetersaurer Lösung unter Verwendung der Platinzentrifuge gereinigt. Es wurden konzentrierte wässerige Lösungen von Silbernitrat mit destillierter Salpetersäure gefällt, wobei sich das Nitrat kleinkrystallinisch abscheidet, so daß Einschluß von Mutterlauge kaum zu fürchten, jedenfalls auf ein Minimum herabgedrückt ist. Das gereinigte Silbernitrat wurde in verdünnter Lösung mit Ammoniumformiat, dargestellt aus frisch destilliertem Ammoniak und ebenso gereinigter Ameisensäure, reduziert, das helle Metallpulver sorgfältigst durch sehr oft wiederholte Dekantation mit reinstem Wasser bis zum Verschwinden der Ammoniakreaktion gewaschen, in der Platinzentrifuge abgeschleudert und getrocknet. Sodann wurde es in eigens hergestellten Schiffchen aus reinstem, halogenfreiem Kalk in reiner Wasserstoffatmosphäre mittels eines elektrischen Röhrenofens zu Reguli verschiedener Größe geschmolzen. Der benötigte Wasserstoff wurde durch Elektrolyse von Natronlauge

mit Nickelelektroden in dem Apparat von Ruhstratt entwickelt und in vier mit geschmolzenem KOH beschickten Türmen getrocknet.

Zur Entfernung von etwa anhaftendem Kalk wurden die Reguli mit verdünnter Salpetersäure geätzt, sorgfältigst gewaschen, bei 300° im Vakuum getrocknet und über geschmolzenem KOH im Exsikkator aufbewahrt (Silber I).

2. Aus Silbernitratlösung wurde mit reiner Salzsäure das Chlorid gefällt, in Ammoniak gelöst und durch Salpetersäure neuerdings ausgefällt. Nach dem Absaugen und Waschen wurde das Silberchlorid mit einer alkalischen Lösung von reinem Rohrzucker in der Hitze reduziert, das erhaltene Metallpulver gewaschen, getrocknet und mittels des Gebläses auf einer Unterlage von reinstem Kalk zu großen Reguli geschmolzen. Diese wurden mit Salpetersäure geätzt und dienten dann als Anoden in einem Elektrolyten, bestehend aus einer neutralen Lösung von Silbernitrat, die durch Auflösen eines oder mehrerer derartiger Reguli in reinster Salpetersäure erhalten worden war. Mit einem Strom von nur wenigen Zehnteln Ampere wurde nun das Silber krystallinisch auf einer Kathode, bestehend aus reinstem Silberdraht, niedergeschlagen, die Krystalle gesammelt, gewaschen, getrocknet und wiederum im Wasserstoffstrom auf Kalkschiffchen geschmolzen (Silber II).

Beide Methoden liefern, wie schon viele Atomgewichtsbestimmungen hier und im Harvardlaboratorium zeigen, ein absolut reines Silber. Zu den meisten Analysen wurde das Silber I verwendet, da uns von demselben noch von früheren Atomgewichtsbestimmungen her größere Mengen zur Verfügung standen.

Zuckerkohle. Reinste Saccharose »Kahlbaum« wurde in einer Platinschale verkohlt, solange noch flüchtige Produkte abgegeben wurden, die erhaltene Kohle feinst pulverisiert und in Quarzschiffchen im Bromstrom auf Gelbglut erhitzt. Zunächst werden große Mengen Brom lebhaftest absorbiert unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Nach dem Aufhören der Absorption wurde der Bromstrom abgestellt und bei Einhaltung der hohen Temperatur reiner Stickstoff

durchgeleitet, bis auch die Abgabe von Bromwasserstoff ein Ende fand. Dadurch werden einmal noch vorhandene Kohlenwasserstoffverbindungen und weiters auch eventuelle anorganische Verunreinigungen in Form flüchtiger Bromide entfernt. Eine so behandelte Zuckerkohle hinterläßt beim Verbrennen keinen Rückstand.

Wage und Gewichte.

Zur Verwendung kam eine analytische Wage von Rueprecht, die, wie wir schon in früheren Mitteilungen hervorhoben, den bei Atomgewichtsbestimmungen zu stellenden höchsten Anforderungen genügte. Die Empfindlichkeit ging bis auf 0·005 *mg*, dabei war die Wage sehr konstant, so daß zwei Wägungen ein und desselben Objektes höchstens um 0·01 bis 0·02 *mg* differierten.

Es wurden im Laufe der Untersuchung zwei Gewichtssätze verwendet, und zwar zunächst ein Präzisionsgewichtssatz aus vergoldetem Messing, der ausgezeichnet justiert war, und später ein solcher aus Bergkrystall. Bruchgramme waren bei beiden Sätzen aus Platin.

Die Eichung wurde nach der Methode von T. W. Richards ausgeführt und bei jeder Wägung die Gewichtskorrektur einer Eichtabelle entnommen. In Anbetracht der guten Justierung waren die Gewichtskorrekturen sehr klein und betrugen selbst bei den Quarzgewichten, deren Justierung große Schwierigkeiten bereitet, niemals mehr als 0·1 *mg* für das einzelne Gewichtsstück, zumeist nur wenige Hundertel eines Milligramms.

Alle Wägungen wurden mittels Gegengewichten ausgeführt, die in Material, Form, Größe und Gewicht dem zu wägenden Originalobjekt genau entsprachen.

Für die Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum war die Kenntnis des spezifischen Gewichtes des geschmolzenen Thoriumbromides notwendig. Diese Konstante wurde zwar schon von H. Martinsen[1] zu 5·67 ermittelt, doch wurde zum Zwecke der Kontrolle eine Neubestimmung

[1] H. Martinsen, C. r., *140*, 1510 (1905).

derselben durch Verdrängung von Xylol im Pyknometer ausgeführt. Es wurde ein Pyknometer verwendet, wie es Baxter und Hines[1] zur Bestimmung der Dichte hygroskopischer Substanzen angegeben haben. Es diente dazu das stets zum Abwägen des Quarz-Sublimationsröhrchens verwendete Wägeglas, nur daß in dasselbe zwei Stopfen gut eingeschliffen waren, der eine von gewöhnlicher Form, der andere hingegen ein Hohlstopfen mit zwei angeschmolzenen Kapillarröhrchen, vermittels deren das Wägeglas mit Xylol gefüllt werden konnte. Die Stopfen waren, wie bei Pyknometern üblich, entsprechend stark konisch, um die Sicherheit zu bieten, daß sie immer an dem gleichen Punkte stehen bleiben.

Das Bromid wurde wie für die Analysen dargestellt und geschmolzen. Nach der Wägung desselben wurde der Stopfen entfernt, das Wägeglas bis zum Schliff mit Xylol, welches über Natrium destilliert war, gefüllt und der Röhrenstopfen, nachdem er mit ein wenig syrupöser Phosphorsäure, die zum Dichten diente, gewogen war, eingesetzt. Sodann wurde das gefüllte Pyknometer in einen Vakuumexsikkator gebracht und dieser evakuiert, um die in den Sprüngen des geschmolzenen Bromids festgehaltene Luft zu entfernen. Die Justierung erfolgte dann bei konstanter Temperatur im Thermostaten.

Das spezifische Gewicht des Xylols wurde zweimal bestimmt, und zwar einmal in demselben Apparate und das zweitemal in einem Sprengel'schen Pyknometer. Beide Werte, 0·855, respektive 0·857, stimmen hinreichend gut überein. Der Mittelwert 0·856 wurde in Rechnung gesetzt.

Temperatur	Gewicht des $ThBr_4$ im Vakuum	Gewicht des verdrängten Xylols im Vakuum	Spez. Gewicht des Xylols, bezogen auf H_2O bei 4°	Spez. Gewicht des $ThBr_4$, bezogen auf H_2O bei 4°
20·55	4·66758	0·69505	0·856	5·748
20·55	4·91720	0·72745	0·856	5·786
				Mittel 5·767

Das spezifische Gewicht des geschmolzenen Thoriumbromids ist demnach bezogen auf Wasser von 4° gleich 5·77.

[1] Baxter und Hines, Am. chem. J., *31*, 220 (1904).

Folgende Vakuumkorrekturen wurden in Rechnung gesetzt.

	Für die Messinggewichte		Für die Quarzgewichte	
	Spezifisches Gewicht	Vakuumkorrektur für 1 *g*	Spezifisches Gewicht	Vakuumkorrektur für 1 *g*
Gewichte ...	8·33	—	2·65	—
$ThBr_4$.....	5·77	+0·000064	5·77	—0·000244
Ag	10·49	—0·000031	10·49	—0·000338
AgBr	6·473	+0·000041	6·473	—0·000268

Darstellung des Thoriumbromids.

Das Thorbromid wurde durch Erhitzen eines Gemisches von Thoroxyd und Zuckerkohle im Bromstrom dargestellt. Es werden in der Literatur noch verschiedene andere Methoden zur Gewinnung dieser Verbindung beschrieben, doch ist die hier angewandte die zuverlässigste, da sie keine anderen als gasförmige Nebenprodukte, nämlich Kohlenoxyd, liefert, so daß eine Verunreinigung des Reaktionsproduktes nicht zu befürchten ist, ein Vorteil, den andere Methoden nicht aufweisen.

Zur Ausführung der Reaktion diente derselbe Apparat, den der eine von uns schon früher konstruiert und in seiner Mitteilung über die Bestimmung des Atomgewichtes des Urans [1] abgebildet und näher beschrieben hat. Der dort gegebenen Beschreibung wäre nichts Wesentliches zuzufügen, so daß der Verweis auf die betreffende Literaturstelle genügen möge.

Zur Ausführung des Versuches wurden Luft, Stickstoff und Bromdampf in absolut trockenem Zustande benötigt. Die von einer Wasserstrahldruckpumpe gelieferte Luft wurde zunächst mit alkalischer Permanganatlösung in einem mit Glasperlen gefüllten Turm gewaschen, passierte dann einen gleichen, aber mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Trockenturm, weiter ein 1 *m* langes, mit frisch geschmolzenem KOH gefülltes Rohr von 3 *cm* Lumen und schließlich ein U-Rohr mit resublimiertem Phosphorpentoxyd. Der Stickstoff wurde einem Stahlzylinder, in welchem er komprimiert war, ent-

[1] O. Hönigschmid, M. f. Ch., *36*, 51 (1915).

nommen. Seine Analyse ergab, daß er nicht mehr als 0·4% Sauerstoff enthalte. Zur Entfernung desselben wurde das Gas über eine 50 *cm* lange, im Hartglasrohr elektrisch auf 400° erhitzte Kupfernetzspirale geleitet. Zur Trocknung passierte der Stickstoff sodann ein System von drei mit Gaskugeln und konzentrierter Schwefelsäure, der etwas Bichromat zugesetzt war, beschickten Trockentürmen und endlich wieder das U-Rohr mit P_2O_5.

Das mit geschmolzenem Calciumbromid vorgetrocknete Brom wurde in einen Glaskolben gefüllt, in dessen Hals ein Stopfen mit einem Gaszu- und einem -ableitungsrohr eingeschliffen war. Zur Erzeugung von Bromdampf wurde trockener Stickstoff in den Bromkolben eingeleitet und das Gemisch der beiden Gase durch ein langes U-Rohr geführt, welches mit Glaskügelchen und P_2O_5 beschickt war. Das hier verwendete P_2O_5 war vorher mehrere Stunden lang im Bromstrom auf 200° erhitzt worden, so daß es sicher keine mit Brom flüchtigen Verunreinigungen enthielt.

Alle Teile dieses weitläufigen Trockensystems waren entweder direkt aneinandergeschmolzen oder durch lange Präzisionsschliffe verbunden. Kautschukverbindungen waren bis auf die Verbindung des Reduzierventils des Stickstoffzylinders mit der ersten Waschflasche vollständig vermieden.

Die zum Öffnen der Schliffe notwendige Beweglichkeit der einzelnen Apparatenteile wurde durch die Einschaltung sehr elastischer Glasfedern erzielt. Durch Umschaltung verschiedener Hähne war es möglich, den eigentlichen Reaktionsapparat mit jedem beliebigen der drei Gase zu füllen. Jene Schliffe und Hähne, welche mit Brom in Berührung kamen, wurden mit einem dicken Sirup von zerflossenem Pentoxyd geschmiert. Sonst diente für diesen Zweck reines Vaselin.

Die Arbeitsweise war wesentlich die gleiche, wie sie zur Darstellung des Uranobromids befolgt worden war. Ein Gemisch von vier Gewichtsteilen Thoroxyd und einem Gewichtsteil Zuckerkohle wurde in der Achatschale innigst gemischt und in ein Quarzschiffchen gebracht. Je feiner die Kohle und je inniger das Gemisch, um so leichter erfolgt der Angriff durch Brom. Nachdem der Apparat zusammengesetzt war,

wurde er mit Stickstoff gefüllt und das Quarzrohr in seiner ganzen Länge, d. h. bis zu der sackartigen Ausbauchung, mit Hilfe elektrischer Heizöfen erhitzt, um das Reaktionsgemisch zu trocknen. Trotzdem sowohl das Oxyd wie auch die Kohle in Exsikkatoren über Schwefelsäure, respektive geschmolzenem KOH aufbewahrt wurden, ziehen sie während des Abwägens und Mischens doch so viel Wasser an, daß beim Erhitzen ganz beträchtliche Mengen davon abgegeben werden. Nach etwa einstündigem Durchleiten von Stickstoff konnte angenommen werden, daß alle Teile des Apparates mit Stickstoff durchgespült waren und jede Spur von Sauerstoff entfernt war. Dann erst wurde Bromdampf eingeleitet und gleichzeitig die elektrischen Heizöfen so verschoben, daß jene Stelle des Quarzrohres frei blieb, an welcher im inneren Rohr das sublimierte Thorbromid gesammelt werden sollte. Die Temperatur wurde durch Ausschalten von Widerständen rasch auf Gelbglut gesteigert, worauf die regelmäßige Sublimation des Bromids beginnt.

Diese Operation ist einigermaßen delikat und erfordert stete Überwachung sowie eine gewisse Vertrautheit mit den Eigenschaften des schwer flüchtigen Thorbromids, die aber durch einige Übung unschwer zu erlangen ist. Da wir im Laufe der Untersuchung genötigt waren, dieselbe zwei- oder dreimal für mehrere Wochen zu unterbrechen, waren wir trotz erlangter Übung jedesmal bei Wiederaufnahme der Arbeit gezwungen, uns wieder durch zwei bis drei Sublimationsversuche, die verloren waren, einzuarbeiten. Dann allerdings konnten wir beliebig lange Analysenserien ausführen, ohne daß auch nur ein Versuch mißglückte. Man muß stets nach dem Ergebnis der Beobachtung des Versuchsverlaufes die Temperatur steigern oder erniedrigen, da selbst bei genauer Einhaltung des einmal ermittelten Temperaturoptimums doch nicht ein Experiment wie das andere verläuft. Hauptsache ist, daß das Sublimat nicht unnötig überhitzt werde, sodann daß es das Quarzrohr an keiner Stelle verstopfe, was durch stete Aufmerksamkeit und entsprechende Verschiebung des Ofens, der zum Erhitzen des Reaktionsgemisches dient, zu erzielen ist.

In einer Stunde sind zirka 5 *g* Thorbromid gesammelt. Nunmehr werden die Öfen so verschoben, daß das gewogene Quarzröhrchen, welches zur Aufnahme des geschmolzenen Bromids bestimmt ist, kalt bleibt, während das Sublimat erhitzt wird. Die Temperatur wird jetzt zu heller Rotglut erniedrigt, d. h. so weit, daß das jetzt geschmolzene Bromid in zirka 6 bis 8 Minuten abdestilliert werden kann. Es kondensiert sich jetzt zumeist in flüssiger Form nächst dem Ofenrande, so daß eine Verstopfung des engen Röhrchens nicht zu befürchten ist, zumal wenn man durch allmähliche Verschiebung des Ofens dafür Sorge trägt, daß sich das Sublimat auf die ganze Länge des Röhrchens verteilt. Wird jede Überhitzung des Destillats vermieden, so wird das Quarzröhrchen auch nicht spurenweise angegriffen und bleibt selbst nach vielen Analysen vollkommen intakt.

Ist alles abdestilliert, so wird das ganze Röhrensystem in der früher beschriebenen Weise im Innern des Apparates mit Hilfe eines Quarzstabes so verschoben, daß das Quarzrohr mit dem Sublimat an die heißeste Stelle des Ofens zu liegen kommt, wodurch das Bromid rasch zum Schmelzen gebracht wird, ohne daß mehr als ganz unerhebliche Mengen abdestillieren. Sobald es geschmolzen ist, werden sofort die Öfen abgestellt und weggezogen, so daß das geschmolzene Bromid abkühlen kann. Damit ist auch der eigentliche Versuch beendet und es wird nur noch nach vollständiger Abkühlung in reinem Stickstoff der ganze Apparat mit trockener Luft gefüllt, das innere Röhrensystem mit Hilfe eines langen Glasstabes, der an seinem Ende hakenförmig gebogen ist, auseinandergenommen, das Quarzröhrchen mit dem Bromid in sein Wägeglas geschoben und dieses verschlossen. Natürlich wird während dieser letzten Operationen ständig ein rascher, absolut trockener Luftstrom durch den Apparat geleitet, so daß feuchte Laboratoriumsluft auch nicht durch Diffusion zu dem Bromid gelangen kann.

Die zweite Sublimation und die Schmelzung des Bromids kann nun in reinem Stickstoff oder in mit Bromdampf beladenem Stickstoff ausgeführt werden. Zahlreiche Vorversuche zeigten, daß der zweite Weg die größere Sicherheit biete, ein

definiertes Thortetrabromid zu erhalten. Es unterliegt wohl kaum einem Zweifel, daß das Thorbromid bei Temperaturen von zirka 1000° und darüber in einer indifferenten Gasatmosphäre oder im Vakuum Dissoziation erleide. Für das analoge Chlorid wurde diese Dissoziation von Krüss und Nilson[1] für verschiedene Temperaturen durch Dampfdichtebestimmungen experimentell nachgewiesen und wäre demnach um so mehr für das Bromid zu erwarten, da ja Bromverbindungen der Metalle im allgemeinen weniger stabil sind als die Chloride. Nach den vorliegenden Untersuchungen über die Dissoziation des Chlorids wäre zu erwarten, daß bei der Sublimationstemperatur oder wenig darüber auch das Bromid noch unzersetzt im Dampfzustande beständig ist. Das ließ sich auch tatsächlich durch zahlreiche Atomgewichtsbestimmungen bestätigen. Es wurden dieselben Atomgewichtswerte erhalten, ob nun in reinem Stickstoff, verdünntem oder konzentriertem Bromdampf gearbeitet wurde. Allerdings ist dabei vorausgesetzt, daß namentlich während des Schmelzens die Temperatur nicht über den Schmelzpunkt hinaus gesteigert wird. Erhitzt man das geschmolzene Bromid bis auf 1000 oder 1100°, so schnellen die Atomgewichtswerte um 0·1 bis 0·15 Einheiten in die Höhe, gleichgültig, ob im Bromdampf oder im Stickstoff gearbeitet wird. In jedem Falle wird bei dieser Temperatur bereits das Quarzrohr angegriffen und damit Thoroxyd erzeugt, welches die Erhöhung des Atomgewichtes veranlaßt.

Aber selbst bei strenger Einhaltung des Temperaturminimums wird man sich niemals der Zweifel erwehren können, ob in reinem Stickstoff nicht schon spurenweise Dissoziation eingetreten sei. Andrerseits läßt sich derselben dadurch entgegenwirken, daß man die Sublimation und Schmelzung in einer Bromatmosphäre vornimmt, deren Konzentration gar nicht groß zu sein braucht, da bei den in Betracht kommenden Temperaturen die Dissoziationsspannung des Thorbromids sicherlich noch minimal ist, so daß schon bei geringem Bromdruck in der Außenatmosphäre das Gleichgewicht des Dissozia-

[1] Krüss und Nilson, Zeitschr. f. anorg. Ch., *1*, 301 (1887).

tionsvorganges in der gewünschten Richtung verschoben wird, d. h. der Zerfall des Bromids praktisch auf Null herabsinkt. Es erhebt sich aber nun wieder die Frage, ob dabei das Bromid nicht in schmelzflüssigem Zustande überschüssiges Brom auflöst und dieses beim Erstarren zurückhält. Bei den analogen Versuchen mit Uranobromid konnten wir immer beobachten, daß das im Bromdampf geschmolzene Bromid beim Erstarren deutlich die Erscheinung des Spratzens zeigt. Dies läßt nur die eine Erklärung zu, daß während des Schmelzens überschüssiges Brom gelöst, beim Erstarren aber wieder, wenigstens zum großen Teil, abgegeben wird.

Man könnte nun erwarten, daß das Thoriumbromid ein ähnliches Verhalten zeigen würde. Dennoch ist dem nicht so. Niemals erfolgte das Erstarren des in konzentriertem Bromdampf geschmolzenen Bromids unter Spratzen und das erstarrte Bromid war stets blendend weiß ohne den geringsten Stich ins Gelbliche, was wohl nicht der Fall wäre, wenn es Brom in fester Lösung enthielte.

Für dieses abweichende Verhalten des Thoriumbromids läßt sich leicht eine Erklärung finden. Uran, ein Element von wechselnder Wertigkeit, vermag höhere Halogenide zu bilden. Es wird z. B. in der Literatur ein Uranpentachlorid als definierte Verbindung beschrieben, das aber wahrscheinlich ein äquimolekulares Gemisch von Tetra- und Hexachlorid[1] ist und das schon bei gewöhnlicher Temperatur dissoziiert. Es ist nun anzunehmen, daß es auch ein Uranhexabromid geben wird, dessen Darstellung bisher noch nicht gelungen ist, das aber noch leichter zersetzlich sein müßte als das entsprechende Chlorid und nur bei hohem Partialdruck des Broms in der Außenatmosphäre beständig sein könnte, in einer bromfreien Umgebung aber dissoziieren müßte.

Das Thorium zeigt nun keine Neigung, höhere Halogenverbindungen zu bilden, als seiner Vielwertigkeit entspricht. Da andrerseits, wie durch zahlreiche Atomgewichtsbestimmungen erhärtet ist, geschmolzene Halogenide überschüssigen Halogenwasserstoff nicht lösen, so könnte man analog schließen,

---

[1] O. Ruff und A. Heinzelmann, Zeitschr. f. anorg. Ch., *72*, 64 (1911).

daß auch das nicht höher bromierbare Thorbromid im Schmelzfluß nicht überschüssiges Brom auflösen wird. Wie schon oben erwähnt, sprechen die unter verschiedenen Versuchsbedingungen ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen für diese Annahme. Im übrigen würde gelöstes Brom das Gewicht des Bromids erhöhen, da es aber durch Silber nicht gefällt wird, würde ein zu hohes Atomgewicht gefunden werden. Umgekehrt ist der Einfluß gelösten Broms im Falle des Uranobromids, da dieses durch molekulares Brom in wässeriger Lösung zur Uranylverbindung oxydiert, das Brom selbst aber zu Halogenwasserstoff reduziert wird, so daß zu viel Silber verbraucht, respektive zu viel Silberbromid gefunden wird.

Für die Analysen Nr. 19 bis 27 der Serie II wurde das Bromid in sehr verdünntem Bromdampf oder reinem Stickstoff, für die Analysen Nr. 13 bis 16 in konzentriertem Bromdampf destilliert und geschmolzen. Die gefundenen Atomgewichtswerte zeigen, daß dabei die Zusammensetzung des Bromids trotz der Verschiedenheit der Versuchsbedingungen konstant blieb.

Wir arbeiteten deshalb gewöhnlich so, daß wir die Bromzufuhr erst gegen Ende der zweiten Sublimation abstellten. Bevor das Bromid zur Schmelztemperatur erhitzt war, war auch die Konzentration des Broms so weit herabgesunken, daß das Gas nur schwach gelb gefärbt erschien und sie sank auf Null, ehe noch das geschmolzene Bromid erstarrte.

Nach unseren Erfahrungen glauben wir sagen zu können, daß unser Bromid sicherlich nicht überschüssiges Brom enthielt. Es könnte höchstens eine spurenweise Dissoziation erfahren haben und dann wäre das von uns ermittelte Atomgewicht etwas zu hoch. Gegen die Annahme einer Dissoziation unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen spricht aber der Umstand, daß eine Vermehrung oder Verminderung der Bromkonzentration in der Stickstoffatmosphäre die Zusammensetzung des Bromids nicht beeinflußte.

Wägung und Auflösung des Thoriumbromids.

Das wohl verschlossene Wägeglas, enthaltend das Quarzröhrchen mit dem geschmolzenen Bromid, blieb 2 Stunden im Exsikkator neben der Wage stehen, um die Temperatur

des Wagraumes anzunehmen. Während der Wägung blieb sein Gewicht absolut konstant, auch wenn es lange auf der Wage liegen blieb oder zu wiederholten Malen gegen sein Gegengewicht austariert wurde. Dies beweist, daß eine Diffusion der feuchten Außenluft zu dem hygroskopischen Bromid nicht stattfindet, trotzdem die Schlifffläche des Stopfens in üblicher Weise mit einem eingeritzten feinen Kanal versehen war, vermittels dessen ein Druckausgleich im Innern des Wägeglases bewirkt werden sollte.

Nach der Wägung wurde das Quarzröhrchen mit dem Bromid in einen mit präzis eingeschliffenen Stopfen versehenen Erlenmeyerkolben aus Jenaglas von 3 *l* Inhalt, der zirka 1 *l* Wasser enthielt, gleiten gelassen. Alles war so vorbereitet, daß diese Operation sehr rasch vor sich ging, so daß das Bromid nach dem Öffnen des Wägeglases kaum mit der Außenluft in Berührung kam, bevor es auch schon im Wasser untertauchte. Ein Auftreten von Bromwasserstoffdämpfen wurde niemals beobachtet, denn das geschmolzene Bromid wird verhältnismäßig langsam von Wasser angegriffen und dann war die Öffnung des Quarzrohres auch so eng, daß dieses sich schon ganz unter Wasser befand, bevor letzteres das Innere des Rohres erfüllte. Die entweichende Luft mußte also durch Wasser streichen, wodurch der etwa bei der ersten Berührung von Bromid und Wasser sich entwickelnde Halogenwasserstoff absorbiert wurde. Zu diesem Zwecke wurde zur Lösung des Bromids auch so viel Wasser verwendet.

Analyse des Thoriumbromids.

Es wurden die beiden Verhältnisse Thorbromid zu Silber und Thorbromid zu Silberbromid ermittelt und somit das Atomgewicht des Thoriums mit den fundamentalen Atomgewichten von Silber und Brom verglichen.

Aus dem auf den luftleeren Raum reduzierten Gewichte des Bromids wurde zunächst die zur Ausfällung des Halogens benötigte Menge Silber berechnet und genauestens ausgewogen. Dabei trachteten wir mit so wenig als möglich einzelnen Silberreguli auszukommen, was uns in Anbetracht

unseres großen Vorrates von Reguli verschiedenster Größe ermöglicht wurde. Auch die letzten Zehntelmilligramme, die zur Erreichung des genauen Gewichtes notwendig waren, wurden in Form kleinster Silberkügelchen aufgelegt.

Das gewogene Silber wurde in einem Erlenmeyerkolben aus Jenaglas von 1 *l* Inhalt, in dessen Hals ein Kühlrohr mit vier Kugeln eingeschliffen war, in 50 cm^3 zirka 34prozentiger reinster Salpetersäure gelöst. Während der Auflösung wurde mittels einer elektrischen Heizplatte mäßig erhitzt, so daß niemals heftige Stickoxydentwicklung eintreten konnte. Sobald die Lösung nach Austreibung der Stickoxyde farblos geworden war, wurde sie durch das Kühlrohr hindurch mit Wasser auf zirka 1 *l* verdünnt, so daß sie niemals konzentrierter als 0·04 normal war.

Inzwischen wurde aus der Thorbromidlösung das Quarzröhrchen, das ja mit einer Öse versehen war, mittels eines stärkeren, hakenförmig gebogenen Platindrahtes herausgeholt und mit reichlichen Mengen Wasser gewaschen. Dabei erreichte das Volumen der Lösung zirka 1·3 *l*. Die Fällung wurde in der Dunkelkammer bei gelbem Licht vorgenommen. Sobald die Silberlösung quantitativ zugesetzt und der Silberkolben sorgfältigst ausgewaschen war, wurde der Fällungskolben mit seinem Stopfen verschlossen und nun zirka 15 Minuten lang intensivst geschüttelt. Über Nacht setzte sich der Niederschlag klar ab. Der Kolben blieb unter wiederholtem intensiven Schütteln mindestens zwei Tage stehen, bevor die ersten Proben für den nephelometrischen Vergleich entnommen wurden. Wir schüttelten stets so energisch, daß der Niederschlag feinst verteilt wird, wodurch sich am besten einer Okklusion entgegenwirken läßt. Die Nephelometerprobe wurde in der üblichen Weise ausgeführt, indem man zu je 25 cm^3 der klaren Lösung in zwei gleichen Eprouvetten je 1 cm^3 einer Silberlösung (1 : 1000), respektive einer äquivalenten Bromkaliumlösung zufügte und nach gutem Durchmischen die erzeugten Trübungen im Nephelometer verglich. Es kann immer wieder beobachtet werden, daß die Ausfällung von gelöstem Bromsilber durch überschüssiges Silberion rascher erfolgt als durch Bromion, weshalb in den beiden Vergleichs-

röhren erst nach zirka $1^1/_2$ Stunden Gleichgewicht eingetreten ist. Je nach dem Ausfall der Nephelometerprobe wurde aus Standardlösungen, welche die beiden Ionen Silber und Brom in einer Verdünnung von 0·1 : 1000 enthielten, mittels 1 cm^3-Pipetten, die in 0·01 cm^3 geteilt waren, entsprechende Mengen des erforderlichen Fällungsmittels zugesetzt, bis der Endpunkt, d. h. gleiche Opaleszenz, erreicht, respektive überschritten war, so daß der Neutralitätspunkt von beiden Seiten erreicht werden konnte. Die Ausführung der Titration benötigte immer mehrere Tage.

Nach Beendigung derselben wurde ein Überschuß von Silber zugesetzt, und zwar 0·05 g pro Liter der Lösung, gut durchgeschüttelt und mindestens zwei Tage ruhig stehen gelassen. Sodann wurde die klare Lösung unter Verwendung der Wasserstrahlpumpe durch einen Platin-Gooch-Neubauertiegel dekantiert, der Niederschlag im Kolben zehnmal mit je zirka 50 cm^3 Wasser, welches pro Liter 2 cm^3 konstant siedender Salpetersäure enthielt, gewaschen und schließlich im Tiegel gesammelt. Der Tiegel samt Silberbromid wurde im Porzellantrockenofen 16 Stunden lang bei 250° getrocknet, blieb dann mehrere Stunden im Exsikkator neben der Wage stehen und wurde schließlich gegen sein Gegengewicht gewogen. Silberbromid, das bei 250° getrocknet worden ist, erleidet beim nachfolgenden Schmelzen, wie wir uns bei zahlreichen Versuchen überzeugen konnten, keinen Gewichtsverlust mehr, ist also vollkommen wasserfrei. Infolgedessen wurde das Silberbromid nur in einzelnen Fällen zum Zwecke der Kontrolle im Porzellantiegel geschmolzen und sein Gewicht vor und nach dem Schmelzen bestimmt. Die Gewichtsdifferenz betrug, wenn sie überhaupt konstatierbar war, niemals mehr als einige wenige Hundertstelmilligramm.

Für die im Fällungskolben unvermeidlich zurückbleibenden Spuren von Silberbromid und die im Waschwasser gelöste Menge desselben wurde eine einheitliche Korrektur von 0·13 mg in Anrechnung gebracht, nachdem durch wiederholte direkte Bestimmungen unter Zuhilfenahme des Nephelometers und entsprechender Standardlösungen dieser Mittelwert gefunden worden war.

Die so ausgeführten Analysen gaben die folgenden Resultate.

Analysenserie I.

Verhältnis von $ThBr_4 : 4\,Ag$.

$Ag = 107{\cdot}88$ $Br = 79{\cdot}916$.

Nummer der Analyse	Gewicht des geschmolzenen $ThBr_4$ im Vakuum	Gewicht des Ag im Vakuum	$ThBr_4 : 4\,Ag$	Atomgewicht des Th
1	5·11577	4·00046	1·27880	232·16
2	3·85077	3·01126	1·27879	232·16
3	4·89327	3·82643	1·27881	232·17
4	4·70546	3·67975	1·27874	232·14
5	5·12854	4·01057	1·27876	232·14
6	4·18710	3·27425	1·27880	232·16
7	3·66181	2·86343	1·27882	232·17
8	3·74590	2·92948	1·27869	232·12
9	4·47249	3·49762	1·27872	232·13
10	5·02409	3·92861	1·27885	232·18
11	5·34994	4·18375	1·27874	232·14
12	4·32353	3·38105	1·27875	232·14
	54·45867	42·58666	1·27877	Mittel 232·15

Verhältnis von $ThBr_4 : 4\,AgBr$.

$Ag = 107{\cdot}88$ $Br = 79{\cdot}916$.

Nummer der Analyse	Gewicht des geschmolzenen $ThBr_4$ im Vakuum	Gewicht des AgBr im Vakuum	$ThBr_4 : 4\,AgBr$	Atomgewicht des Th
1 *a*	5·11577	6·96402	0·73460	232·16
2 *a*	3·85077	5·24210	0·73459	232·14
3 *a*	4·89327	6·66091	0·73462	232·17
4 *a*	4·70564	6·40573	0·73457	232·13
5 *a*	5·12854	6·98157	0·73458	232·14
6 *a*	4·18710	5·69982	0·73460	232·16
7 *a*	3·66181	4·98479	0·73460	232·15
8 *a*	3·74590	5·09931	0·73459	232·15
9 *a*	4·47249	6·08888	0·73453	232·11
10 *a*	5·02409	6·83873	0·73465	232·20
11 *a*	5·34994	7·28310	0·73457	232·13
12 *a*	4·32353	5·88552	0·73460	232·16
	54·45867	74·13448	0·73459	Mittel 232·15

Analysenserie II.

Verhältnis von $ThBr_4 : 4\,Ag$.

Ag = 107·88 Br = 79·916.

Nummer der Analyse	Gewicht des geschmolzenen $ThBr_4$ im Vakuum	Gewicht des Ag im Vakuum	$ThBr_4 : 4\,Ag$	Atomgewicht des Th
13	5·01759	3·92398	1·27869	232·12
14	4·52368	3·53739	1·27882	232·17
15	5·00974	3·91772	1·27874	232·14
16	3·80536	2·97594	1·27871	232·12
17	3·51066	2·74564	1·27863	232·09
18	5·01345	3·92083	1·27867	232·11
19	4·38516	3·42954	1·27864	232·10
20	4·06449	3·17875	1·27864	232·10
21	5·74832	4·49557	1·27866	232·11
22	5·80279	4·53811	1·27868	232·11
23	5·57052	4·35630	1·27873	232·13
24	5·71290	4·46767	1·27872	232·13
25	4·53256	3·54466	1·27870	232·12
26	5·59644	4·37679	1·27866	232·11
27	6·01264	4·70207	1·27872	232·13
	74·30630	58·11096	1·27870	Mittel 232·12

Verhältnis von $ThBr_4 : 4\,AgBr$.

Ag = 107·88 Br = 79·916.

Nummer der Analyse	Gewicht des geschmolzenen $ThBr_4$ im Vakuum	Gewicht des AgBr im Vakuum	$ThBr_4 : 4\,AgBr$	Atomgewicht des Th
13 *a*	5·01759	6·83089	0·73454	232·11
14 *a*	4·52368	6·15788	0·73462	232·17
15 *a*	5·00974	6·82005	0·73456	232·13
16 *a*	3·80536	5·18024	0·73459	232·15
17 *a*	3·51066	4·77963	0·73450	232·08
18 *a*	5·01345	6·82518	0·73455	232·12
19 *a*	4·38516	5·96992	0·73454	232·11
20 *a*	4·06449	5·53339	0·73454	232·11
21 *a*	5·74832	7·82582	0·73453	232·11
22 *a*	5·80279	7·89990	0·73454	232·11
23 *a*	5·57052	7·58343	0·73456	232·13
24 *a*	5·71290	7·77735	0·73456	232·12
25 *a*	4·53256	6·17054	0·73455	232·12
26 *a*	5·59644	7·61892	0·73455	232·11
27 *a*	6·01264	8·18534	0·73456	232·13
	74·30630	101·15848	0·73455	Mittel 232·12

Diskussion der Resultate.

In den vorstehenden Tabellen berichten wir über die Ergebnisse von zwei Analysenserien. Jede Einzelanalyse wurde nach zwei Methoden ausgeführt und gab somit zwei Resultate.

Die Serie I ergibt als Mittel von 24 Einzelbestimmungen für das Atomgewicht des Thoriums den Wert Th = 232·15 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0·016.

Aus der Serie II berechnet sich als Mittel von 30 Einzelbestimmungen der Wert Th = 232·12 ± 0·014.

Als Gesamtmittel sämtlicher 54 Bestimmungen ergibt sich die Zahl Th = 232·135.

Die beiden Serien sind, was die Durchführung der Analysen selbst anlangt, einander gleichwertig. Dies ergibt sich aus folgenden Betrachtungen.

Serie I. Verhältnis $ThBr_4$: 4 Ag. Die maximale Differenz der ermittelten 12 Atomgewichtswerte beträgt 0·06, entsprechend zirka 0·5 *mg* Ag für 5 *g* Thorbromid; dabei kommen die extremen Werte 232·12 und 232·18 nur je einmal in der Serie vor.

Serie I. Verhältnis $ThBr_4$: 4 AgBr. Hier ist die maximale Differenz etwas größer, nämlich gleich 0·09, wobei wieder die Extreme nur einmal auftreten. Läßt man diese beiseite, so erniedrigt sich die Differenz für die übrigbleibenden zehn Analysen auf 0·04.

Aus den zusammengehörigen Analysenpaaren dieser Serie berechnen sich die folgenden Verhältnisse von angewandtem Silber zu gefundenem Silberbromid.

Nummer der Analysen	Verhältnis von Ag : AgBr
1 und 1 *a*	0·574446
2 und 2 *a*	0·574437
3 und 3 *a*	0·574460
4 und 4 *a*	0·574446
5 und 5 *a*	0·574451
6 und 6 *a*	0·574447
7 und 7 *a*	0·574433
8 und 8 *a*	0·574485
9 und 9 *a*	0·574427
10 und 10 *a*	0·574460
11 und 11 *a*	0·574446
12 und 12 *a*	0·574469
	Mittel 0·574450

Als Mittel dieser 12 Bestimmungen ergibt sich das Verhältnis von Ag : AgBr gleich 0·574450.

Serie II. Verhältnis $ThBr_4$: 4 Ag. Die maximale Differenz der 15 gefundenen Atomgewichte beträgt 0·08, entsprechend zirka 0·6 *mg* Ag für 5 *g* Bromid. In dieser Reihe springt der Wert 232·17 (Nr. 14) als höchster heraus, während er sich in der Serie I öfter findet.

Serie II. Verhältnis $ThBr_4$: 4 AgBr. Auch in dieser Reihe erreicht die Differenz der extremsten Werte 0·09 und wird wiederum veranlaßt durch den herausspringenden Wert 232·17 (Nr. 14 *a*). Es ist anzunehmen, daß das für die Analyse 14 und 14 *a* verwendete Thorbromid spurenweise zersetzt war.

Aus den Ergebnissen dieser Serie berechnet sich das Verhältnis von Ag : AgBr für die zusammengehörigen Analysen in der folgenden Weise.

Nummer der Analysen	Verhältnis von Ag : AgBr
13 und 13 *a*	0·574446
14 und 14 *a*	0·574449
15 und 15 *a*	0·574441
16 und 16 *a*	0·574479
17 und 17 *a*	0·574446
18 und 18 *a*	0·574465
19 und 19 *a*	0·574470
20 und 20 *a*	0·574467
21 und 21 *a*	0·574453
22 und 22 *a*	0·574451
23 und 23 *a*	0·574449
24 und 24 *a*	0·574446
25 und 25 *a*	0·574448
26 und 26 *a*	0·574463
27 und 27 *a*	0·574450
	Mittel 0·574455

Als Mittel dieser 15 Werte ergibt sich also das Verhältnis Ag : AgBr gleich 0·574455. Die gute Übereinstimmung dieser Zahl mit der für die Serie I gefundenen 0·574450 spricht für die Gleichwertigkeit der Analysen. Der Mittelwert aus beiden Zahlen Ag : AgBr = 0·574453 ist absolut identisch mit dem Werte, den Baxter bei seiner Atomgewichtsbestimmung des

Broms für dieses Verhältnis auf Grund einer sehr genauen Untersuchung ermittelt hat.

Aus unseren Analysen berechnet sich auf Grund des Verhältnisses von Silber zu Silberbromid das Atomgewicht des Broms zu Br = 79·916 in vollkommenster Übereinstimmung mit dem Baxter'schen Werte.

Trotzdem also, soweit die Ausführung der Analysen selbst in Betracht kommt, wir genötigt sind, die beiden Serien als gleichwertig anzusehen, sind wir doch geneigt, der Serie II den Vorzug zu geben und den Wert Th = 232·12 als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Thoriums anzusehen.

Wir haben schon weiter oben darauf hingewiesen, daß bei Atomgewichtsbestimmungen in der Art der hier vorliegenden, bei welchen für jede Einzelbestimmung die Analysensubstanz individuell hergestellt werden muß, zu den obligaten unvermeidlichen Analysenfehlern noch jene hinzukommen, die durch kleine Differenzen in der Zusammensetzung der untersuchten Substanz veranlaßt werden.

Das Thorbromid ist erwiesenermaßen nur innerhalb eines relativ kleinen Temperaturintervalls unzersetzt flüchtig. Kleine Abweichungen in der Arbeitsweise bewirken schon partielle Dissoziation und damit erhebliche Differenzen in den ermittelten Atomgewichten, können aber bei einem Vorgang, der sich angesichts der benötigten hohen Reaktionstemperatur nicht ganz leicht beherrschen läßt, nur bei großer Übung vermieden werden.

Die Erfahrungen, die wir bei der Ausführung der Bestimmungen der Serie I gesammelt, kamen uns für die Serie II zugute und deshalb betrachten wir sie als die zuverlässigere.

Der erhaltene niedrigere Wert erscheint auch in Anbetracht unserer Arbeitsweise der Wahrheit näherzukommen, als der höhere der Serie I. Eine Erniedrigung des wahren Atomgewichtes könnte nur dadurch bewirkt werden, daß zu viel gebundenes Halogen gefunden wird. Das wäre aber nur dann möglich, wenn das Thorium eine bromreichere Verbindung als das Tetrabromid bilden könnte, was nicht der Fall ist. Hingegen könnte eine Erhöhung durch teilweise Dissoziation des Thorbromids verursacht werden und ob diese

vollständig vermieden werden kann, läßt sich nur indirekt dadurch beweisen, daß weitgehende Änderungen des Partialdruckes des Halogens in der Außenatmosphäre auf die Zusammensetzung des schmelzflüssigen Bromids keinen Einfluß ausüben.

Daher wäre die Zahl $Th = 232{\cdot}12$ noch immer als ein Maximum für das Atomgewicht des Thoriums anzusehen. Sie ist um $0{\cdot}38$ Einheiten niedriger als der derzeit gültige internationale Wert $Th = 232{\cdot}4$, der mit Hilfe der Sulfatmethode ermittelt wurde. Wir müssen deshalb annehmen, daß das Thorsulfatanhydrid, welches Nilson[1] und Krüss und Nilson,[2] aus deren Bestimmungen der internationale Wert abgeleitet wurde, gewogen haben, bereits partiell dissoziiert war und somit Spuren von ThO_2 enthielt oder daß ein zu hohes Gewicht des durch Glühen aus dem Sulfat erhaltenen Oxyds vorgetäuscht wurde durch Verdichtung von Luft an der Oberfläche desselben.

Zusammenfassung.

Es wurde mit Hilfe des schon früher beschriebenen Quarzapparates Thoriumbromid aus reinem Thoroxyd dargestellt, das nach zwei verschiedenen Methoden gereinigt war und auf Grund spektroskopischer Untersuchung als absolut rein und frei von seltenen Erden angesehen werden mußte.

Das geschmolzene Thorbromid wurde nach zwei Methoden analysiert und dabei die beiden Verhältnisse $ThBr_4 : 4\,Ag$ und $ThBr_4 : 4\,AgBr$ bestimmt.

Zwei unabhängige Serien von 12, respektive 15 Analysen gaben die folgenden Resultate:

Serie I. $54{\cdot}45867\,g$ Thorbromid verbrauchten $42{\cdot}58666\,g$ Silber und gaben $74{\cdot}13448\,g$ Silberbromid, entsprechend einem Atomgewicht des Thoriums $Th = 232{\cdot}15 \pm 0{\cdot}016$.

Serie II. $74{\cdot}30630\,g$ Thorbromid verbrauchten $58{\cdot}11096\,g$ Silber und gaben $101{\cdot}15848\,g$ Silberbromid, woraus sich das Atomgewicht $Th = 232{\cdot}12 \pm 0{\cdot}014$ berechnet.

---

[1] Nilson, Ber., *15*, 2519 (1882).

[2] Krüss und Nilson, Ber., *20*, 1665 (1887).

Als Mittel dieser beiden Werte ergibt sich Th = 232·135.

Da aber die Analysenserie aus den oben besprochenen, uns triftig erscheinenden Gründen als die zuverlässigere angesehen werden muß, glauben wir, daß der aus ihr resultierende Wert

Th = 232·12

als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Thoriums anzusehen ist, wenn Ag = 107·880 angenommen wird. Aus dem in 27 Bestimmungen gefundenen Verhältnis von angewandtem Silber zu gefundenem Silberbromid, Ag : AgBr = = 0·574453, ergibt sich dann das Atomgewicht des Broms zu Br = 79·916 in vollster Übereinstimmung mit der von Baxter seinerzeit gefundenen Zahl.

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung

Nr. 87

Zur Kenntnis des Atomgewichtes des Ioniums

Von

Otto Hönigschmid und Stefanie Horovitz

Ausgeführt mit Unterstützung der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Februar 1916)

Im Jahre 1907 entdeckte Boltwood[1] in Uranmineralien eine radioaktive α-strahlende Substanz, die er als den direkten Vorfahr des Radiums und somit als ein Zerfallsprodukt des Urans ansehen mußte und der er den Namen Ionium gab. In seinem ganzen chemischen Verhalten gleicht dieses so vollständig dem Thorium, daß beide einmal miteinander vermischt in keiner Weise mehr getrennt werden können.

Scheidet man aus Uranerzen das darin stets in kleiner Menge vorhandene Thorium ab, so erweist sich seine Aktivität 10^4- bis 10^5-mal größer als die des gewöhnlichen Thoriums aus uranfreien oder uranarmen Erzen. Diese Aktivitätsvermehrung wird bewirkt durch die Beimengung von Ionium, dessen mittlere Lebensdauer um viele Zehnerpotenzen kleiner sein muß als die des Thoriums.

Wenn auch der Physiker mit Hilfe seiner aktinometrischen Methoden das Vorhandensein eines neuen hochaktiven, von Thorium verschiedenen Elementes mit Sicherheit nach-

---

[1] Boltwood, Amer. J. Sci. (Sill. Journ.), *22*, 537 (1906) und *24*, 370 (1907).

weisen kann, bleibt es dem Chemiker völlig verborgen, da bisher keine chemische Reaktion gefunden werden konnte, die eine Unterscheidung oder wenigstens partielle Trennung der beiden Elemente ermöglichen würde. Ja nicht einmal die so empfindlichen Methoden der Spektralanalyse lassen einen Unterschied zwischen dem Thorium aus Uranerzen und dem aus uranarmem Monazit erkennen.

Man mußte sich vorläufig mit dem Gedanken befreunden, daß man es hier mit zwei Elementen mit identischen oder besser gesagt nahezu identischen chemischen Eigenschaften zu tun hat, die sich durch ihre verschiedene Radioaktivität unterscheiden, aber überdies noch eine erhebliche Differenz im Atomgewicht aufweisen müssen. Über die Schwierigkeit, welche durch den überraschenden spektroskopischen Befund hereingetragen wurde, konnte man zur Not, wie es ja auch tatsächlich geschah, mit der Annahme hinwegkommen, daß die Lebensdauer des Ioniums viel kleiner sei, als man aus verschiedenen Gründen annehmen zu müssen glaubte, es sich also auch nicht in den für den spektroskopischen Nachweis notwendigen Mengen neben dem Thorium ansammeln könne.

Im Laufe weiterer radioaktiver Forschungen mehrten sich aber die Fälle, daß zwei oder mehrere Elemente als chemisch »nahezu« identisch erschienen, denen man auf Grund ihrer Genesis verschiedene Atomgewichte zuschreiben mußte. Dies führte schließlich zu der Lehre von den Isotopen, mit welchem Namen Soddy[1] solche Elemente bezeichnet, die im periodischen System dieselbe Stelle einnehmen, in ihrem chemischen Verhalten gleich sind, auch im Spektrum keinen Unterschied aufweisen, wohl aber verschiedene Atomgewichte besitzen können. Sie gehören, wie sich Fajans[2] ausdrückt, derselben Elementenplejade an und sind nach Paneth[3] nur verschiedene Arten eines und desselben Elementes.

Diese etwas revolutionierenden, dem Chemiker wenig sympathischen Anschauungen, die an dem chemischen Dogma

---

[1] Soddy, Chemie der Radioelemente, II. Teil, p. 13 (1914).
[2] Fajans, Phys. Z., *14*, 136 (1913).
[3] Paneth, Z. f. phys. Ch., *91*, 171 (1916).

von der Konstanz der Atomgewichte rüttelten, mußten sich durch Atomgewichtsbestimmungen kontrollieren lassen. Das geschah bereits durch die Atomgewichtsbestimmung des aus Uranerzen isolierten Bleis. Nachdem von uns[1] und anderen[2] nachgewiesen worden war, daß das aus thorarmen Uranerzen abgeschiedene Blei tatsächlich, wie es die Theorie verlangt, ein niedrigeres Atomgewicht besitzt als gewöhnliches Blei aus uranfreiem Erz, gelang es uns, aus krystallisierten, sehr reinen Uranerzen verschiedener Provenienz ein Blei zu isolieren,[3] das, soweit unsere heutigen Methoden reichen, chemisch und spektroskopisch identisch ist mit gewöhnlichem Blei und dennoch das Atomgewicht $Pb = 206 \cdot 05$ besitzt, gegenüber dem Plumbum commune $Pb = 207 \cdot 18$. Es ist offenbar das Endprodukt des radioaktiven Zerfalles des Urans, ein Gemisch von Ra*G* und Ac*E*, die beide Isotope des gewöhnlichen Bleis sind.

Ebenso durfte man erwarten, daß sich die Theorie auch im Falle des Isotopengemisches von Thorium und Ionium durch eine Atomgewichtsbestimmung würde prüfen lassen.

Nach der Zerfallstheorie von Rutherford, die durch unsere Atomgewichtsbestimmungen des Urans, Radiums und »Uranbleis« eine experimentelle chemische Bestätigung gefunden zu haben scheint, läßt sich das Atomgewicht des Ioniums zu $Io = 230 \cdot 0$, respektive $230 \cdot 18$ berechnen, je nachdem man das Atomgewicht des Radiums oder das des Urans zum Ausgangspunkt nimmt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Radium direkt durch α-Strahlung aus Ionium entsteht, dessen Atomgewicht also gleich ist: $Ra + He$ oder $226 \cdot 0 + 4 = 230 \cdot 0$, andrerseits die Umwandlung von Uran in Ionium von der Aussendung zweier α-Partikeln, also zweier Heliumatome begleitet ist, demnach $Io = U - 2\,He = 238 \cdot 18 - 8 = 230 \cdot 18$. Demgegenüber ist das Atomgewicht des reinen Thoriums um zirka zwei Einheiten höher.

---

[1] O. Hönigschmid und St. Horovitz, M., *35*, 1557 (1914).

[2] T. W. Richards und M. E. Lembert, Journ. am. ch. soc., *36*, 819 (1914); M. Curie, C. r., *158*, 1676 (1914).

[3] O. Hönigschmid und St. Horovitz, M., *36*, 355 (1915).

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß Thorium, welches aus Uranerzen abgeschieden wurde und das unbedingt ein Gemisch der beiden Isotope sein müßte, ein Atomgewicht besitzen muß, das niedriger ist als das des gewöhnlichen Thoriums aus Monazit. Die beobachtete Erniedrigung wird um so größer sein, je höher der Gehalt an Ionium ist. Die Menge des letzteren, die sich in uranreichen primären Mineralien, wie Pechblende, ansammeln kann, hängt ab von seiner Lebensdauer und ist derselben proportional. Die sich in der Literatur vorfindenden Angaben über diese Konstante, die ein Hauptcharakteristikum radioaktiver Elemente ist, schwanken zwischen 50.000 und 1,000.000 Jahren, so daß man über den Prozentgehalt an Ionium in einem aus einer bestimmten Menge Uranerz isolierten Thoriumpräparates ganz im unklaren war und deshalb auch zu der oben angedeuteten Annahme eines minimalen Ioniumgehaltes gelangen konnte. Eine vor kurzem veröffentlichte Untersuchung von Soddy macht es aber wahrscheinlich, daß die mittlere Lebensdauer des Ioniums mindestens 100.000 Jahre beträgt, also etwa das 40fache der des Radiums zu 2400 Jahren.

Da im Falle des radioaktiven Gleichgewichtes, welches in primären Uranerzen natürlich erreicht ist, die Mengen der einzelnen in genetischer Beziehung stehenden radioaktiven Elemente im Verhältnis der respektiven Lebensdauern stehen, so sollte in der Pechblende zirka 40mal so viel Ionium als Radium vorhanden sein. Da andrerseits Pechblende nur einen minimalen Prozentgehalt an Thorium enthält, wäre anzunehmen, daß dieses tatsächlich zum größten Teil Ionium ist. Ist dies der Fall, so wäre zu erwarten, daß die Atomgewichtsdepression eines solchen Thoriums in den Bereich der Meßbarkeit rückt und sich konstatieren lassen müßte, insofern man über eine Methode verfügt, die es gestattet, Differenzen in den Atomgewichten verschiedener Thoriumpräparate von eventuell nur wenigen Einheiten der ersten Dezimale mit Sicherheit zu konstatieren.

Eine solche zuverlässige Genauigkeit war von der bisher zur Bestimmung des Atomgewichtes des Thoriums üblichen Sulfatmethode nicht zu erwarten, wir glauben sie aber bei

der in vorstehender Mitteilung beschriebenen Analyse des Thoriumbromids erreicht zu haben.

Nachdem so die Methode ausgearbeitet war, konnten wir an das uns hier interessierende Problem, die Bestimmung des Atomgewichtes des aus Uranpecherz isolierten Thoriums, welches ein Isotopengemisch darstellt, herantreten. Die beiden Atomgewichtswerte, der für Thor-Ionium und der für unser reinstes Monazitthorium erhaltene, mußten vergleichbar sein, da beide nach derselben Methode bestimmt waren.

Ausgangsmaterial.

Das Radiuminstitut besitzt ein Thor-Ioniumpräparat, das von Auer v. Welsbach aus jenen Rückständen der Uranfabrik in St. Joachimsthal extrahiert worden war, die seinerzeit für die Darstellung des im Besitze des Institutes befindlichen Radiums gedient hatten. Auer v. Welsbach[1] beschreibt die Herstellung dieses Präparates ausführlich in seiner bezüglichen Mitteilung und signierte es als »Th-Io-Rohoxalat«. Es sind davon zirka 100 *g* vorhanden.

Die von Exner und Haschek[2] ausgeführte spektroskopische Untersuchung dieses Präparates ergab, daß neben Thorium noch reichliche Mengen seltener Erden vorhanden sind, ließ jedoch keine einzige Linie erkennen, die dem Ionium zuzuschreiben wäre, ein Befund, der, was den letzten Punkt betrifft, durch eine analoge Untersuchung eines von Boltwood aus radioaktiven Rückständen von St. Joachimsthal abgeschiedenen Thor-Ioniumpräparates durch Russell[3] und Rossi[3] voll bestätigt wurde.

Es handelte sich uns zunächst darum, das Präparat zu reinigen, d. h. daraus ein chemisch reines »Thoroxyd« zu gewinnen. Prinzipiell erschien zu diesem Zwecke jede Methode anwendbar, die es gestattet, ein Rohthoriumpräparat von den begleitenden seltenen Erden vollkommen zu befreien. Mit Rücksicht auf die Kostbarkeit und die relativ geringe Menge

---

[1] Auer v. Welsbach, Sitzber. Wiener Akad., *119*, 1 (1910).

[2] Exner und Haschek, Sitzber. Wiener Akad., *121*, 1075 (1912).

[3] Russell und Rossi, Proc. Roy. Soc. (A), *87*, 478 (1912).

der Substanz mußte ein Verfahren gewählt werden, das mit möglichst kleinem Materialverlust arbeitet, zumal wir nur einen Teil des Materials für unsere Untersuchung verwenden konnten, nachdem der Rest als dem Alter nach definiertes Ioniumpräparat für radioaktive Untersuchungen reserviert bleiben sollte.

Wir entschieden uns deshalb für die Jodatmethode von R. I. Meyer,[1] mit welcher wir am schnellsten und rationellsten zu dem angestrebten Ziele zu kommen hofften. Diese Methode, welche Meyer zur quantitativen Bestimmung von Thorium in Mineralien ausgearbeitet hatte, basiert auf der Unlöslichkeit von Thorjodat in einer salpetersauren Lösung von überschüssigem Kaliumjodat. Die vorhandenen seltenen Erden bleiben unter diesen Versuchsbedingungen in Lösung, da ihre Jodate in überschüssigem Fällungsmittel leicht löslich sind. Durch zweimalige Wiederholung der Jodatfällung konnte Meyer, wie seine Beleganalysen zeigen, Thorium aus Monazit quantitativ und rein abscheiden.

Wir verfuhren deshalb in der folgenden Weise. Das Rohoxalat wurde in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, aus der verdünnten Sulfatlösung Thorhydroxyd gefällt und dieses in Nitrat verwandelt. Die salpetersaure Lösung wurde bei 70° mit überschüssigem Kaliumjodat gefällt, wobei die Jodatmenge so bemessen war, daß sie nicht zur quantitativen Abscheidung des Thoriums ausreichte. Das Thorjodat setzt sich als blendend weißer Niederschlag sehr gut ab und läßt sich durch Dekantation mit verdünnter Kaliumjodatlösung leicht auswaschen. Nach dem Absaugen wurde es in heißer konzentrierter Salpetersäure gelöst, wozu allerdings beträchtliche Mengen der Säure nötig sind. Diese Lösung wurde mit Wasser stark verdünnt und neuerdings mit überschüssigem Kaliumjodat gefällt. Dieses zweimal gefällte Thoriumjodat sollte bereits vollkommen rein sein.

Es wurde in konzentrierter Salzsäure unter Zusatz schwefeliger Säure in Lösung gebracht, wobei sich sehr viel Jod abschied. Um nicht unnötigerweise zu viel Schwefelsäure

---

[1] R. I. Meyer, Z. f. anorg. Ch., *71*, 65 (1911).

und Jodwasserstoff entstehen zu lassen, wurde das Jod nicht reduziert, sondern abfiltriert. Eine Abscheidung von Thorsulfat fand nicht statt. Nunmehr wurde wieder mit Ammoniak Thorhydroxyd gefällt und dieses in Salpetersäure gelöst. Die filtrierte Nitratlösung fällten wir mit reinster Oxalsäure, lösten das Thoroxalat in einer konzentrierten Lösung von Ammoniumoxalat und schieden es aus dem Komplexsalz wieder durch Salpetersäure ab. Die Umfällung aus der Ammonoxalatlösung wiederholten wir dreimal. Bei der dritten Fällung wurde nach der Vorschrift von B. Brauner[1] mit starker Salpetersäure erhitzt, bis das Oxalat, welches sich zunächst immer als saures Salz in schleimiger Form abscheidet, krystallinisch und damit gut filtrierbar geworden war. Hierbei werden die freie Oxalsäure und auch die Oxalate der verunreinigenden seltenen Erden oxydiert. Brauner erhielt durch Anwendung dieser Methode aus einem Rohthoriumpräparat in einer Operation ein atomgewichtsreines Salz. Es war also zu erwarten, daß durch eine Kombination der Jodat- und der Oxalatmethode vollkommene Reinigung erzielt worden sei.

Die spektroskopische Untersuchung, ausgeführt von Prof. E. Haschek, ergab die vollkommene Identität des so gereinigten Thor-Ioniumpräparates mit unseren reinsten Thoriumfraktionen, die wir für die Atomgewichtsbestimmung dieses Elementes verwendeten. Prof. E. Haschek teilt uns folgenden Befund mit:

»Die spektroskopische Untersuchung des Thoriumpräparates von Prof. O. Hönigschmid und Dr. Stefanie Horovitz mit der großen Gitteranordnung ergab die spektroskopische Reinheit des Präparates, vor allem die Abwesenheit aller Elemente der seltenen Erden, namentlich auch des Cers. Ebenso rein erwies sich das spektral übrigens mit dem Thorium- identische Thor-Ioniumpräparat. Da wegen der von den Genannten konstatierten Erniedrigung des Atomgewichtes des Thor-Ioniums gegenüber dem Thorium von vornherein der Verdacht auf Anwesenheit von Elementen mit niedrigerem Atomgewicht nicht von der Hand zu weisen war, wurde

---

[1] B. Brauner, Journ. chem. Soc., *73*, 951 (1898).

einem als spektroskopisch rein erkannten Thorium ein Zusatz Cerium, das in Spuren spektroskopisch schwer nachweisbar ist, zugegeben, so daß ein Ceratom auf 500 Thoratome entfiel. Diese geringfügige Beimengung war in vergrößerter Projektion der Spektralaufnahme gut nachweisbar.«

Dieses stark radioaktive Thor-Ionium war also vom chemischen Standpunkte aus als vollkommen reines Thorium anzusehen, unterschied sich von diesem weder chemisch noch spektroskopisch, sondern lediglich durch seine viel stärkere α-Aktivität. Nur sein Atomgewicht mußte niedriger sein als das des gewöhnlichen Thoriums aus Monazit, wofern so viel von dem Ionium vorhanden war, daß die durch seine Anwesenheit bewirkte Atomgewichtsdepression konstatierbar wurde.

Atomgewichtsbestimmung.

Wir führten die Atomgewichtsbestimmung genau in derselben Weise aus, wie wir sie für Thorium ausgearbeitet und in der vorstehenden Abhandlung beschrieben haben. Es wurden dieselben Apparate und dieselben Reagenzien verwendet, auch die Arbeitsweise war die gleiche, so daß sich eine Beschreibung derselben erübrigt und der Verweis auf die zitierte Mitteilung genügen möge.

Das geschmolzene Thor-Ioniumbromid unterschied sich von dem gewöhnlichen Thorbromid außer durch seine starke Aktivität auch noch schon äußerlich dadurch, daß es im Dunkel intensiv blauviolett leuchtet, genau wie das Radiumbromid.

Die Analysen, ausgeführt nach den beiden üblichen Methoden zur Bestimmung der Verhältnisse $ThBr_4 : 4\,Ag$ und $ThBr_4 : 4\,AgBr$, gaben die folgenden Resultate.

Verhältnis von $Th\text{-}IoBr_4 : 4\,Ag$.

$Ag = 107{\cdot}880 \qquad Br = 79{\cdot}916$

Nummer der Analyse	Gewicht des geschmolzenen $Th\text{-}IoBr_4$ im Vakuum	Gewicht des Ag im Vakuum	$Th\text{-}IoBr_4 : 4\,Ag$	Atomgewicht von Th-Io
1	3·21504	2·51702	1·27732	231·525
2	2·73569	2·14178	1·27730	231·515
3	4·27574	3·34762	1·27725	231·494
	10·22647	8·00642	1·27729	Mittel 231·507

Verhältnis von Th-IoBr_4 : 4 Ag Br.

Ag = 107·880 Br = 79·916

Nummer der Analyse	Gewicht des geschmolzenen Th-IoBr_4 im Vakuum	Gewicht des Ag Br im Vakuum	Th-IoBr_4 : 4 Ag Br	Atomgewicht von Th-Io
1 *a*	3·21504	4·38166	0·733749	231·517
2 *a*	2·73569	3·72848	0·733728	231·501
3 *a*	4·27574	5·82751	0·733716	231·492
	10·22647	13·93765	0·733731	Mittel 231·503

Diskussion der Resultate.

Es ergibt sich also auf Grund dieser sechs Bestimmungen das Atomgewicht des aus Uranpecherz abgeschiedenen, nach chemischem und spektroskopischem Befund vollkommen reinen Thoriums zu Th = 231·51 ± 0·0135. Dieser Wert ist um 0·6 Einheiten niedriger als der von uns für Thorium aus Monazit ermittelte Th = 232·12.

Eine Verunreinigung unseres Analysenmaterials durch irgendwelche, bekannten Elemente mit niedrigerem Atomgewicht, welche die beobachtete Atomgewichtsdepression erklären könnte, erscheint nach der Art der Reinigung und der spektroskopischen Prüfung des Präparates wohl ausgeschlossen, so daß die Annahme sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt, man habe es hier tatsächlich mit einem untrennbaren Gemisch zweier Isotope, nämlich Thorium und Ionium, zu tun, die, soweit konstatierbar, chemisch und spektroskopisch identisch sind, jedoch im Atomgewichte erhebliche Differenzen aufweisen.

Nimmt man auf Grund der Zerfallstheorie das Atomgewicht des Ioniums zu Io = 230·0 an in Übereinstimmung mit dem des Radiums, so würde sich aus dem ermittelten Werte Th-Io = 231·50 und dem Atomgewicht des reinen Thoriums Th = 232·12 ein Ioniumgehalt von zirka 30 % für das untersuchte Präparat berechnen.

Es wäre damit durch die vorliegende Untersuchung in einem zweiten Falle der experimentelle Beweis erbracht, daß

Proben ein und desselben Elementes, die, soweit unsere chemischen und spektroskopischen Hilfsmittel heute reichen, als identisch angesehen werden müssen, je nach ihrer Provenienz verschiedene Atomgewichte besitzen können.

Zusammenfassung.

Ein von Auer v. Welsbach aus Uranerzrückständen von St. Joachimsthal isoliertes Thorium-Ionium-Rohoxalat, das nach spektroskopischer Untersuchung neben Thorium noch erhebliche Mengen verschiedener seltener Erden enthielt, in dessen Spektrum jedoch keine neuen Linien zu erkennen waren, die dem Ionium zugeschrieben werden könnten, wurde durch Kombination der Jodatmethode von R. I. Meyer mit der Oxalatmethode von B. Brauner gereinigt.

Das so erhaltene reine Thor-Ioniumpräparat war spektroskopisch und chemisch vollkommen identisch mit den reinsten Fraktionen von gewöhnlichem Thorium, die für die Atomgewichtsbestimmung dieses Elementes verwendet worden waren.

Sein Atomgewicht wurde durch Analyse des Bromids bestimmt nach Methoden, die für gewöhnliches Thorium ausgearbeitet worden waren.

Das erhaltene Thor-Ioniumbromid leuchtet im Dunkeln intensiv blauviolett und unterscheidet sich dadurch sowie durch seine stärkere α-Aktivität von gewöhnlichem Thoriumbromid.

Sechs Bestimmungen des Atomgewichtes, ausgeführt nach zwei unabhängigen Methoden, gaben die folgenden Resultate:

$10 \cdot 22647\ g$ Thor-Ioniumbromid verbrauchten zur Ausfällung des Halogens $8 \cdot 00642\ g$ Silber und gaben $13 \cdot 93765\ g$ Silberbromid, woraus sich das Atomgewicht Th-Io $= 231 \cdot 51 \pm 0 \cdot 0135$ berechnet.

Das untersuchte Thor-Ioniumpräparat besitzt demnach das Atomgewicht

Th-Io $= 231 \cdot 51$,

wenn Ag = 107·88 und Br = 79·916 angenommen werden. Die Differenz zwischen diesem Atomgewichtswert und dem des gewöhnlichen Thoriums aus Monazit, Th = 232·12, beträgt somit 0·61 Einheiten. Aus diesen beiden Atomgewichtszahlen berechnet sich der Ioniumgehalt des untersuchten Thor-Ioniumpräparates zu zirka 30%.

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung

Nr. 88

Die Lebensdauer des Ioniums und einige Folgerungen aus der Bestimmung dieser Konstante

Von

Stefan Meyer

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Februar 1916)

Die Atomgewichtsbestimmung des aus St. Joachimsthaler Uranpecherz von C. Auer v. Welsbach[1] abgeschiedenen Ionium-Thoriums durch O. Hönigschmid[2] gestattet, unter Zuhilfenahme von Strahlungsmessungen auch die mittlere Lebensdauer (τ) des Io zu bestimmen.

Die bisher möglichen Schätzungen der Zerfallskonstante (λ) dieses Elementes waren indirekter Art. Aus der Geiger-Nuttall'schen[3] Beziehung zwischen λ und R hatten diese Autoren unter Zugrundelegung ihrer Reichweitenbestimmung $R_0 = 2 \cdot 84\ cm$ den Wert $\tau = 200.000$ Jahre angenommen; R. Swinne[4] hatte aus seiner Beziehung $\tau = 330.000$ Jahre angesetzt. Aus neueren Beobachtungen von St. Meyer, V. F. Hess und F. Paneth[5] war $R_0 = 2 \cdot 95\ cm$ bestimmt worden,

---

[1] C. Auer v. Welsbach, diese Ber., *119*, 1 (1910).

[2] O. Hönigschmid, diese Ber. (Mitt. Ra-Inst., Nr. 87); Bunsen-Ges. 18. Okt. 1915.

[3] H. Geiger und J. M. Nuttall, Phil. Mag. (6), *22*, 618 (1911); *23*, 439 (1912); *24*, 653 (1912).

[4] R. Swinne, Phys. Z., *13*, 14 (1912).

[5] St. Meyer, V. F. Hess und F. Paneth, diese Ber. (Mitt. Ra-Inst., Nr. 64), *123*, 1472 (1914); infolge eines Versehens ist dort p. 1473 statt des oben richtig berechneten Wertes eine etwas zu kleine Lebensdauer angeführt.

wonach gemäß der Formel für die Uran-Radiumfamilie [$\log \lambda = -37 \cdot 7 + 53 \cdot 9 \log R_0$] der kleinere Wert $\tau = 7 \cdot 4 \cdot 10^4$ Jahre anzunehmen gewesen wäre; es konnte aber, auf diesem Wege errechnet, nur die Größenordnung (10^5 Jahre) als gesichert gelten, da geringe Abweichungen in der Messung der Reichweite schon erhebliche Änderungen bei der Berechnung der Zerfallskonstante mit sich bringen.

Eine andere Methode, die Lebensdauer des Io zu bestimmen, gründet sich auf die von E. Rutherford[1] abgeleiteten Formeln, die für den Fall gelten, daß zwischen Uran (d. h. U I+U II) und Radium nur ein langlebiges Zwischenprodukt vorhanden sei, eine Annahme, die heute als gesichert gelten darf. Danach ist für Zeiten (t), die klein gegenüber den in Frage kommenden Lebensdauern (τ) bleiben, die innerhalb t entwickelte Radiummenge $Ra = {}^1/_2\, t^2\, Ra_0\, \lambda_{Ra}\, \lambda_{Io}$ (λ_{Ra} und λ_{Io} = Zerfallskonstanten von Radium, beziehungsweise Ionium). Setzt man die zu 1 g Uran im Gleichgewicht befindliche Radiummenge (Ra_0) mit $3 \cdot 3 \cdot 10^{-7}\, g$ oder $3 \cdot 4 \cdot 10^{-7}\, g$ an und $\tau_{Ra} = 4 \cdot 10^{-4}$ 1/Jahre, so wird $Ra = 6 \cdot 6 \cdot 10^{-11}\, t^2\, \lambda_{Io}$, beziehungsweise $= 6 \cdot 8 \cdot 10^{-11}\, t^2\, \lambda_{Io}$. (Einheit = Jahr.)

Demnach wäre, wenn Ionium keine allzu große Lebensdauer besitzt, die Beobachtung einer allmählichen Aufwärtskrümmung der Anstiegskurve für die entwickelten Radiummengen aus sorgfältig gereinigtem Uran zu erwarten.

F. Soddy[2] konnte tatsächlich an seinen durch mehr als zehn Jahre fortgesetzten Versuchen eine solche Abweichung vom geradlinigen Anstieg erkennen und schätzt aus dem Verlauf seiner Kurven, daß Io eine mittlere Lebensdauer von etwa 100.000 Jahren haben müsse, ein Wert, den er als Minimalwert ansieht, der jedoch vom wahren nicht mehr stark abweichen soll.

Eine obere Grenze für die Lebensdauer läßt sich gewinnen, wenn man die Menge »Thorium« angeben kann, die in dem Ausgangsmaterial vorhanden ist, aus dem das Radium

---

[1] E. Rutherford, Jahrb. Rad. u. El., *5*, 152 (1908).

[2] F. Soddy, Phil. Mag. (6), *16*, 632 (1908); *18*, 846 (1909); *20*, 340 (1910); F. Soddy und A. F. R. Hitchins, Phil. Mag. (6), *30*, 209 (1915).

gewonnen wird. Für die St. Joachimsthaler Pechblendenrückstände, aus denen das im Besitz des Institutes für Radiumforschung der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften befindliche Radium stammt,[1] konnten St. Meyer und V. F. Hess[2] dies einigermaßen durchführen; sie schätzten, daß zu $11{\cdot}5.10^6\,g$ Uran etwa $500\,g$ »Thorium« (also alle Thorisotopen) vorhanden sein mochten. Wären diese ganzen $500\,g$ als Io anzusprechen, so wären mit den zu obigen Uranmengen im Gleichgewicht stehenden $3{\cdot}8\,g$ Radium etwa 130mal soviel Ionium vorhanden. Da das Produkt aber sicher großenteils aus gewöhnlichem Thor besteht, so ist nur ein Bruchteil davon zu nehmen. Die mittlere Lebensdauer wäre also höchstens 130-mal so groß als die des Ra, was als obere — gewiß zu hoch gegriffene — Grenze rund 3.10^5 Jahre lieferte.[3] (B. B. Boltwood hat bei Thoriumextraktionen aus anderem Material statt der Zahl 130 das Verhältnis 230 gefunden, was einem maximalen τ von $5{\cdot}6.10^5$ Jahren entspräche, da aber schon nach dem Gesagten die obere Grenze eine niedrigere ist, hat im Hinblick auf das vorliegende Problem diese Angabe keine weitere Bedeutung.)

O. Hönigschmid hat nun die Atomgewichte des reinen Thoriums mit 232·12 und des Thorium-Ioniums aus St. Joachimsthaler Pechblende mit 231·51 festgestellt.[4] Das Atomgewicht des reinen Ioniums können wir entweder entsprechend der gut verbürgten Zahl für Radium (226·0) aus $226{\cdot}0+4{\cdot}0=230{\cdot}0$ annehmen oder gemäß den Ergebnissen an Uran, wenn dessen Atomgewicht mit 238·18 angesetzt wird, aus $^1/_3(238{\cdot}18-226{\cdot}0)+226{\cdot}0=230{\cdot}06$. Lassen wir zunächst die genannten Zahlen für Th und für Io-Th als gesichert gelten, so ergibt erstere Annahme (230·0) für das

---

[1] L. Haitinger und C. Ulrich, diese Ber., *117*, 619 (1908).

[2] St. Meyer und V. F. Hess, Mitt. Ra-Inst., Nr. 17, diese Ber., *121*, 626 (1912).

[3] Eine gewisse Unsicherheit lag darin, daß in den $11{\cdot}5.10^6\,g$ Uran, die aus dem Ausgangsmaterial zu gewinnen waren, noch unbestimmte Mengen von Ionium-Thorium enthalten gewesen sein dürften (vgl. St. Meyer, Mitt. Ra-Inst., Nr. 48, diese Ber., *122*, 1085 [1913]).

[4] O. Hönigschmid, diese Ber., *125* (Mitt. Ra-Inst., Nr. 86 und 87) (1916).

vorliegende Mischprodukt einen Prozentgehalt von 29·2, die zweite (230·06) einen solchen von 30·1 % Ionium. Wir können daher mit der Annahme rechnen, daß das fragliche Material neben 70·5 % Th 29·5 % Io enthält.[1]

Zur Gewinnung der Zahl für die mittlere Lebensdauer des Ioniums bedarf es dann nur noch der Feststellung des Stromäquivalentes der α-Strahlung einer gegebenen Menge obigen Io-Th-Gemisches in unendlich dünner Schicht.

Zu diesem Zwecke wurden Tropfen einer von der Atomgewichtsbestimmung O. Hönigschmid's stammenden Lösung (1 cm^3 enthaltend 2·69 *mg* Io-Th) auf blankem flachen Platinblech derart eingedampft, daß der eingetrocknete Tropfen etwa 4 bis 10 cm^2 bedeckte. Die Blechstücke wurden jeweils im Zentrum einer hochaufgeladenen Halbkugel angebracht und der hervorgerufene Strom galvanometrisch gemessen.[2]

Die verwendete Halbkugel hatte einen Radius von 8 *cm*; die Ladung betrug 1400 Volt. Wäre das Präparat punktförmig gewesen, so gälte der Fall, daß die Strahlen- und Feldrichtung zusammenfallen und dann wäre bei obiger Feldstärke von rund 180 Volt/*cm* ein Fehlbetrag von etwa 8 % auf die Sättigung anzusetzen gewesen; da die strahlende Schicht aber eine gewisse Ausdehnung hatte, so daß zahlreiche α-Teilchen auch quer zum Felde flogen, so war eine kleinere Korrektur zu nehmen, die auf Grund von Beobachtungen bei verschiedenen Feldstärken mit rund 5 % eingeschätzt werden konnte.

Vier Messungsreihen mit eingedampften Io-Th-Mengen von 0·90, 1·29, 1·72, 2·10 *mg* ergaben im Mittel für die einseitig gerichtete Strahlung unter Berücksichtigung obiger Korrektur das Stromäquivalent von **5·84** stat. Einh. für 1 *mg* Ionium-Thorium der vorliegenden Zusammensetzung.[3]

---

[1] Für Schwankungen der Atomgewichte von Thor 232·1 bis 232·2 und von Io-Th 231·5 bis 231·55 würde der so berechnete Prozentsatz zwischen 26 und 33 liegen.

[2] Eine Beschreibung dieser Anordnung vgl. Mitt. Ra-Inst., Nr. 2, diese Ber., *120*, 1188 (1911).

[3] Die Wirkung des vorhandenen Thoriums kann hierbei neben der des Ioniums völlig vernachlässigt werden, da 1 *mg* Th samt allen seinen Zerfalls-

Um diese Strahlenwirkung mit der des Radiums relationieren zu können, muß noch die Beziehung der α-Wirkung des Ra zu der des Io bekannt sein. Für Ra kann die Reichweite bei 760 *mm* und 0° $R_0 = 3{\cdot}13\ cm$ angenommen werden; für Io lagen, wie eingangs erwähnt, der offenbar etwas zu kleine Wert H. Geiger's und J. M. Nuttall's mit $R_0 = 2{\cdot}84\ cm$ und der, wie aus dem Folgenden hervorgeht, nur um rund 1% zu hohe von St. Meyer, V. F. Hess und F. Paneth mit $R_0 = 2{\cdot}95\ cm$ vor. Bestimmt man die zu jeder α-Partikel gehörende Ionenzahl k nach der Formel $k = 6{\cdot}76.10^4\, R_0^{2/3}$, so wird $k_{Ra} = 1{\cdot}45.10^5$ und für Reichweiten zwischen $2{\cdot}90$ und $2{\cdot}95$ (Ionium entsprechend) $k_{Io} = 1{\cdot}38.10^5$. Das gesuchte Verhältnis kann daher zu $1{\cdot}45/1{\cdot}38 = 1{\cdot}05$ mit hinreichender Genauigkeit festgesetzt werden.

Eine gleiche Anzahl von α-Partikeln aus Ra, wie diejenige aus Io, die einen Strom von $5{\cdot}84$ stat. Einh. lieferte, würde also einen Strom von $5{\cdot}84.1{\cdot}05 = \mathbf{6{\cdot}13}$ stat. Einh. unterhalten.

Nun ist $1\ g$ Ra in einseitiger α-Strahlung äquivalent $1{\cdot}21.10^6$ stat. Einh., $1\ g$ unseres Io-Th-Gemisches nach Obigem $6{\cdot}13.10^3$ stat. Einh., entsprechend $5{\cdot}07.10^{-3}\ g$ Ra, und wenn $29{\cdot}5\%$ Io und $70{\cdot}5\%$ Th vorhanden sind, wird $1\ g$ reines Io äquivalent $17{\cdot}2.10^{-3}\ g$ Ra.

Setzen wir nunmehr noch die mittlere Lebensdauer des Radiums mit $\tau_{Ra} = 2500$ Jahre ein, so wird entsprechend dem angeführten Radiumäquivalent von $1\ g$ Io und der Lebensdauer des Ra aus dem Verhältnis $2500/0{\cdot}0172$ die mittlere Lebensdauer des Io $\tau_{Io} = 1{\cdot}45.10^5$ Jahre; wollten wir für die mittlere Lebensdauer des Ra nur 2400 Jahre wählen, so würde $\tau_{Io} = 1{\cdot}40.10^5$ Jahre. Die Halbierungszeit ist daher fast genau mit $T = 10^5$ Jahren anzunehmen.[1]

---

produkten in (unendlich) dünner Schicht nur ein Stromäquivalent von etwa $0{\cdot}88.10^{-3}$ stat. Einh. liefert. Vgl. B. Heimann, Mitt. Ra-Inst., Nr. 65, diese Ber., *122*, 1369 (1914).

[1] Wäre der Stromwert selbst um 10% unterschätzt worden, was einigermaßen außerhalb der wahrscheinlichen Fehlergrenzen liegt, so würde für $\tau_{Ra} = 2500$ Jahre $\tau_{Io} = 1{\cdot}34.10^5$ Jahre. Wären statt 30% Io in unserem

Diese Angaben können als obere Grenzen für die betreffenden Konstanten des Ioniums gelten. Denn einerseits kann der gemessene Stromwert ein wenig unterschätzt werden, da man ja, trotzdem keine merkliche Abhängigkeit von der eingedampften Menge (Schichtdicke) in den angeführten vier Beobachtungsreihen zu konstatieren war, praktisch nicht wirklich unendlich dünne Schichten herstellen kann. Weiters haben zwar E. Haschek und O. Hönigschmid im Spektrum dieses Präparates keine Spuren anderer seltener Erden mehr auffinden können, jedoch würden solche spektroskopisch nicht mehr wahrnehmbare Beimengungen das Atomgewicht herabgesetzt haben und es könnte daher das gefundene Atomgewicht des Io-Th (231·51), wenn auch gewiß nur in sehr geringem Maße, sich zu klein ergeben haben, wodurch ein zu hoher Prozentgehalt an Io berechnet worden wäre. In den Fußnoten 1 der beiden vorigen Seiten sind Andeutungen für ziemlich extrem angesetzte Fehlermöglichkeiten gegeben.

Es läßt sich also sagen, daß der Wert für die mittlere Lebensdauer des Ioniums mit großer Wahrscheinlichkeit als sehr nahe an $1{\cdot}45.10^5$ Jahre gelegen ($T = 100.000$ Jahre) betrachtet werden darf, wobei dies als obere Grenze anzusehen ist. Da nach F. Soddy, l. c., die mittlere Lebensdauer, auf ganz andere Weise berechnet, einen Minimalwert von 10^5 Jahren ergab ($T = 7.10^4$ Jahre), so kann diese wichtige Konstante zum mindesten als in einander sehr nahe gerückte Grenzen eingeengt gelten.

Aus $T = 10^5$ Jahren, $\lambda = 2{\cdot}2.10^{-13}\,\text{sec}^{-1}$ berechnet man dann rückschließend aus der eingangs angeführten Beziehung zwischen λ und R_0 letzteres zu $2{\cdot}914\,cm$, was, da es von dem direkt beobachteten Wert $2{\cdot}95\,cm$ nur weniger abweicht, als dies die Fehler derartiger Reichweitenbestimmungen als möglich erscheinen lassen, dementsprechend auch als bestgesicherte Angabe dieser Reichweite angenommen werden darf.

Io-Th-Gemisch nur 25 % vorhanden (was ebenfalls jenseits der wahrscheinlichen Fehlergrenzen liegt), so ergäbe sich für das gleiche τ_{Ra} und obigen Stromwert $6{\cdot}13$ stat. Einh. die mittlere Lebensdauer des Io zu $1{\cdot}23.10^5$ Jahre.

Bestimmung des Thoriumgehaltes der St. Joachimsthaler Pechblende und des Mesothorgehaltes der internationalen Radiumstandardpräparate.

Schätzungen des Thoriumgehaltes des fraglichen Uranpecherzes konnten auf Grund verschiedener Analysen wohl schon früher vorgenommen werden,[1] doch blieb speziell die Menge des in den Uranpräparaten noch vorhandenen Betrages unsicher. Die Kenntnis der Zerfallskonstanten des Ioniums ermöglicht nunmehr genauere Angaben.

Zu 1 *g* Ra gehören nach dem Vorstehenden 145000/2500 *g* Io, gemäß der Beziehung der beiden Lebensdauern, also 58 *g* Ionium.

Da das Io in der St. Joachimsthaler Pechblende zu 29·5 % neben 70·5 % Thorium vorkommt, gehören zu 1 *g* Ra aus dieser Pechblende weiters 139 *g* Thorium.

Insgesamt sind daher an Thorisotopen zu 1 *g* Ra 58 + 139 = = 197 oder nahe 200 *g* vorhanden.

Zu 1 *g* Uran gehören $3 \cdot 3 . 10^{-7}$ *g* Ra, also $1 \cdot 91 . 10^{-5}$ *g* Io und $4 \cdot 59 . 10^{-5}$ *g* Th (beziehungsweise $3 \cdot 4 . 10^{-7}$ *g* Ra, also $1 \cdot 97 . 10^{-5}$ *g* Io und $4 \cdot 73 . 10^{-5}$ *g* Th);

insgesamt an Thorisotopen demnach $6 \cdot 5 . 10^{-5}$ *g* (beziehungsweise $6 \cdot 7 . 10^{-5}$ *g*).

Zu den seinerzeit für die Kaiserliche Akademie der Wissenschaften hergestellten Radiumpräparaten, die im Gleichgewicht zu $11 \cdot 5 . 10^{6}$ *g* Uran standen[1] (l. c., p. 628), gehören also 750 (beziehungsweise 770) *g* Io + Th (chemisch gleich Thor). Es war l. c.[1] eingeschätzt worden, daß außer den mit den Uranpräparaten mitgerissenen Spuren etwa 500 *g* Thorisotope vorhanden wären; dann wäre anzunehmen, daß in den käuflichen Uransalzen dieser Herkunft zu 1 *kg* Uran noch etwa 20 *mg* Thorisotope (Io + Th) oder rund 6 *mg* Ionium mitgegangen wären.[2]

---

[1] Vgl. St. Meyer und V. F. Hess, Mitt. Ra-Inst., Nr. 17, diese Ber., *121*, 626 (1912).

[2] Beim Umkrystallisieren von Uranylnitrat bleiben U *X*, also auch die anderen Thorisotope, vorwiegend in den Mutterlaugen; es handelt sich bei dieser Angabe also bloß um die mögliche Größenordnung.

Auch betreffs des möglichen Mesothorgehaltes der Radiumstandardpräparate konnte schon früher[1] eine Schätzung durchgeführt werden, welche die Beruhigung gab, daß die Normalpräparate aus St. Joachimsthaler Uranpecherz keinesfalls durch die vorhandenen Spuren an Mesothor merklich beeinflußt werden können; jetzt läßt sich auch diese Angabe quantitativer machen. Nehmen wir als mittlere Lebensdauern für Thor und für Mesothor mit für unsere Betrachtung hinlänglicher Genauigkeit 2.10^{10} und rund acht Jahre an, so stehen mit 1 *g* Thorium rund 4.10^{-10} *g* Mesothor im Gleichgewicht.

Zu 1 *g* Radium gehören nun im fraglichen Material nach dem Vorstehenden 139 *g* Thor, also $5 \cdot 56.10^{-8}$ *g* Mesothor.

Das α-Strahlenäquivalent der Mesothorprodukte verhält sich zu dem der Radiumprodukte[2] für gleiche Gewichtsmengen wie 420 zu 1; über das γ-Strahlenäquivalent lassen sich keine von der Versuchsanordnung unabhängige Beziehungen aufstellen, doch kann man in roher Annäherung das Verhältnis 600 gelten lassen. Demnach wäre die α-Wirkung des in 1 *g* Radium, wie es zu den Standardherstellungen verwendet wurde, enthaltenen Mesothor mit $2 \cdot 3.10^{-5}$ der Radiumwirkung bestimmt und die γ-Wirkung ließe sich mit etwa $3 \cdot 4.10^{-5}$ der Radium-γ-Wirkung einschätzen. Die Größenordnung des Einflusses der vorhandenen Mesothorspuren bleibt also weit hinter der zur Zeit möglichen Meßgenauigkeit zurück.

Zusammenfassung.

Die mittlere Lebensdauer des Ioniums läßt sich aus den Hönigschmid'schen Atomgewichtsbestimmungen im Zusammenhalt mit Strahlungsmessungen zu $1 \cdot 45.10^5$ Jahren (die Halbierungszeit mit 10^5 Jahren) berechnen. Diese Zahl wird als obere Grenze angesehen, von der der wahre Wert nicht weit abstehen kann.

Die Reichweite der α-Strahlen des Io bei 0° und 760 *mm* bestimmt sich daraus zu 2·91 *cm* (früher beobachtet 2·95 *cm*).

---

[1] Vgl. St. Meyer und V. F. Hess, Mitt. Ra-Inst., Nr. 17, diese Ber., *121*, 626 (1912).

[2] Vgl. Fußnote Jahrb. Rad. u. El., *11*, 445 (1915).

In der St. Joachimsthaler Pechblende gehören zu 1 *g* Uran $2 \cdot 10^{-5}$ *g* Ionium und $4 \cdot 6.10^{-5}$ *g* Thorium, zusammen $6 \cdot 6.10^{-5}$ *g* Thorisotope. In den käuflichen Uransalzen dieser Herkunft könnten zu 1 *kg* Uran bis etwa 6 *mg* Ionium vorhanden sein.

Zu 1 *g* Radium (Qualität der Standardpräparate) sind $5 \cdot 6.10^{-8}$ *g* Mesothor vorhanden; sowohl die α- wie die γ-Wirkung dieser Spuren bleiben von der Größenordnung 10^{-5} des Radiums, also unbedingt vernachlässigbar.

Über die Einwirkung von Hydrazin und Azinen auf Chloral- und Bromalhydrat

Von

Dr. Gustav Knöpfer

Aus dem chemischen Laboratorium der Deutschen Landes-Oberrealschule in Brünn

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. März 1916)

Bei der Einwirkung von Hydrazinsalzen auf geschmolzenes Chloralhydrat bildet sich, wie ich gezeigt habe,[1] eine Verbindung von der empirischen Formel $C_4H_2ON_2Cl_6$, deren Bildung zu der Annahme leitet, daß sich aus dem zunächst entstehenden Trichloräthylidenchloralhydrazin zwei Atome Wasserstoff gemäß folgenden Gleichungen abspalten:

$$2\,CCl_3COH + NH_2NH_2 = CCl_3CH : N.NH\,CH(OH)\,CCl_3 + H_2O$$

$$CCl_3CH : N.NHCH(OH)\,CCl_3 - 2H = C_4H_2N_2OCl_6.$$

In gleichem Sinne vollzieht sich die Umsetzung von Benzalazin mit geschmolzenem Chloralhydrat; auch hier entsteht eine um zwei Atome Wasserstoff ärmere Verbindung als das durch teilweise Verdrängung des Benzaldehyds zu erwartende Benzylidenchloralhydrazin:[2]

$$CCl_3CH(OH)_2 + C_6H_5.CH : N.N : CH.C_6H_5 =$$

$$= C_6H_5.CH : N.NH.CH(OH).CCl_3 + C_6H_5COH,$$

$$C_6H_5.CH : N.NH.CH(OH).CCl_3 - 2H = C_9H_7ON_2Cl_3.$$

---

[1] Monatshefte für Chemie, *34*, 153 (1913).

[2] Das damals noch unbekannte Benzylidenchloralhydrazin ist inzwischen von R. Stollé hergestellt worden (Journal f. prakt. Chem., *88*, 531).

Die Verbindung $C_9H_7ON_2Cl_3$ ist in Kalilauge löslich und fällt beim Ansäuern wieder unverändert aus. Beim gelinden Erwärmen der alkalischen Lösung spaltet sich jedoch Chlorwasserstoff ab unter Bildung einer nun in Basen nicht mehr löslichen Verbindung:

$$C_9H_7ON_2Cl_3 + KOH = C_9H_6ON_2Cl_2 + KCl + H_2O.$$

Beim Kochen mit Kalilauge tritt weitgehende Zersetzung unter lebhafter Stickstoffentwicklung ein.

Den Mechanismus dieser Reaktionen aufzuklären, ist mir zwar bisher trotz vielfacher, besonders auf die Ermittlung der Funktion des vorhandenen Sauerstoffatoms gerichteten Versuche infolge der Resistenz der Verbindung gegen die in Frage kommenden Reagenzien noch nicht geglückt, hingegen konnte ich den gleichartigen Verlauf der Reaktion beim Bromalhydrat feststellen und da hierbei weitere Beobachtungen hinzutraten und sich das Gebiet vergrößert hat, berichte ich schon jetzt über die Ergebnisse, auch um darzutun, daß ich mich noch mit diesem Gegenstand befasse.

Die geringe Ausnützung des Chloral- und Bromalhydrates bei den genannten Umsetzungen, besonders die ökonomischen Rücksichten beim Arbeiten mit Bromalhydrat führten zu Untersuchungen, ob sich diese Umsetzungen nicht auch in Gegenwart von Lösungsmitteln vollziehen. Zu einem positiven Ergebnisse führte bloß die Verwendung des Eisessigs. Aus Chloralhydrat konnten in Lösungen von Eisessig mit Hydrazin und Azinen dieselben Verbindungen erhalten werden wie in Abwesenheit des Lösungsmittels, während beim Bromalhydrat ein abweichendes Verhalten zu beobachten war. Hier entstehen in eisessigsaurer Lösung Verbindungen, die sich von dem wohl auch hier zunächst gebildeten Tribromäthyliden- beziehungsweise Benzylidenbromalhydrazin nicht durch den Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen, sondern durch den Mindergehalt von 1 Molekül Bromwasserstoff unterschieden.

Folgende Gleichungen geben demnach eine Übersicht über das Verhalten des Bromalhydrates:

$$2\,CBr_3COH + NH_2NH_2 = CBr_3CH : NNHC(HOH)CBr_3 + H_2O,$$

$CBr_3CH : NNHCH(OH)CBr_3 - 2H = C_4H_2ON_2Br_6$ .....ohne Lösungsmittel,

$CBr_3CH : NNHCH(OH)CBr_3 - HBr = C_4H_3ON_2Br_5$ ....in Eisessig

und

$CBr_3CH(OH)_2 + C_6H_5CHNNCHC_6H_5 =$
$= C_6H_5CHNNHCH(OH)CBr_3 + C_6H_5COH,$

$C_6H_5CHNNHCH(OH)CBr_3 - 2H = C_9H_7ON_2Br_3$ .....ohne Lösungsmittel,

$C_6H_5CH : NNHCH(OH)CBr_3 - HBr = C_9H_8ON_2Br_2$ ...in Eisessig.

Die in Eisessig erhaltenen Bromderivate sind kalilöslich und durch Säuren wieder fällbar, ein Beweis ihrer strukturellen Verschiedenheit von den durch Abspaltung von Halogenwasserstoff mittels Kalilauge entstandenen, früher erwähnten Verbindungen.

Auf welche Weise auch aus dem Chloralhydrat analoge Verbindungen entstehen, soll erst untersucht werden.

Experimenteller Teil.

Zunächst seien die bisher noch nicht hergestellten additionellen Verbindungen des Bromals mit Hydrazin und Semicarbazid beschrieben.

Bromalhydrazin. Zu der konzentrierten Lösung von Bromalhydrat in Alkohol wird die berechnete Menge Hydrazinhydrat gefügt. Nach kurzer Zeit bildet sich unter Erwärmung ein Krystallbrei, der sogleich abgesaugt wird. Die Verbindung ist dem Chloralhydrazin[1] durchaus ähnlich, nur noch weit unbeständiger und zerfließt nach einigen Stunden zu einer roten Masse. Mit Wasser oder Alhohol erhitzt, spaltet sie sich unter Entwicklung von Bromoform.

Zur Analyse mußte das Rohprodukt verwendet werden; es wurde einige Stunden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Schmelzpunkt 75°.

---

[1] G. Knöpfer, Monatshefte für Chemie, *32*, 580 (1911).

I. 0·2563 *g* Substanz gaben 0·0665 *g* CO_2 und 0·0367 *g* H_2O.
II. 0·3011 *g* Substanz gaben 23·1 *cm³* N, $t = 16°$, $b = 740$ *mm*.
III. 0·2203 *g* Substanz gaben 0·3977 *g* Bromsilber.
IV. 0·2251 *g* Substanz gaben 0·4022 *g* Bromsilber.
V. 0·1751 *g* Substanz gaben 0·3185 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_2H_5ON_2Br_3$
	I	II	III	IV	V	
C	7·08	—	—	—	—	7·67
H	1·60	—	—	—	—	1·61
N	—	8·67	—	—	—	8·96
Br	—	—	76·8	76·0	77·4	76·65

Bromalsemicarbazid. Beim Vereinigen der wässerigen Lösungen von Bromalhydrat mit Semicarbazid (beziehungsweise dem mit Natriumacetat versetzten salzsauren Salz) scheidet sich alsbald ein weißer Niederschlag von Krystallnadeln aus, die bei 87° unter Zersetzung schmelzen und wie die entsprechende Chlorverbindung beim Kochen mit Salzsäure Semicarbazonglyoxylsäure liefern.

Auch hier konnte nur das Rohprodukt nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und schließlich mit Äther zur Analyse verwendet werden.

Die über Schwefelsäure im Vakuum getrocknete Substanz ergab:

I. 0·2158 *g* Substanz lieferten 0·0760 *g* CO_2 und 0·0341 *g* H_2O.
II. 0·2798 *g* Substanz lieferten 0·0985 *g* CO_2 und 0·0393 *g* H_2O.
III. 0·2387 *g* Substanz lieferten 26·2 *cm³* N, $t = 18°$, $b = 749$ *mm*.
IV. 0·2481 *g* Substanz lieferten 27·4 *cm³* N, $t = 20°$, $b = 727$ *mm*.
V. 0·2095 *g* Substanz lieferten 22·2 *cm³* N, $t = 19°$, $b = 748$ *mm*.
VI. 0·3288 *g* Substanz lieferten 0·5250 *g* Bromsilber.
VII. 0·3407 *g* Substanz lieferten 0·5434 *g* Bromsilber.
VIII. 0·2999 *g* Substanz lieferten 0·4768 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden								Berechnet für $C_3H_6O_2N_3Br_3$
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
C	9·60	9·60	—	—	—	—	—	—	10·12
H	1·76	1·57	—	—	—	—	—	—	1·70
N	—	—	12·44	12·02	11·93	—	—	—	11·84
Br	—	—	—	—	—	67·95	67·88	67·65	67·41

Umsetzungen mit geschmolzenem Bromalhydrat.

a) Bromalhydrat und Hydrazin. In 40*g* geschmolzenes Bromalhydrat wird 1 *g* feingepulvertes Hydrazinsulfat eingetragen. Unter Gelbfärbung, die beim weiteren Erhitzen an Intensität verliert, löst sich das Salz und nach 10 Minuten langem Erhitzen geht eine hellgelbe Flüssigkeit hervor, auf der eine geringe Quantität einer farblosen Flüssigkeit schwimmt. Das Ganze wird in die etwa vierfache Menge kaltes Wasser gegossen, wobei sich beim Rühren ein hellgefärbter Harzklumpen ausscheidet. Dieser ist in Benzol leicht löslich und aus der Lösung scheiden sich harte, schwach gefärbte Krystalle ab. Aus deren Lösung in kaltem Alkohol kann man durch vorsichtiges Fällen mit Wasser schöne weiße Krystallnädelchen ausscheiden, die bei 187° schmelzen. Die Ausbeute beträgt etwa 25% der dem verwendeten Hydrazin entsprechenden Menge.

Die Substanz ist der analogen Chlorverbindung in jeder Beziehung ähnlich, sie wird durch konzentrierte Kalilauge explosiv zersetzt unter Entwicklung eines carbylaminähnlichen Geruches. Verdünnte Kalilauge scheidet einen braunen amorphen Stoff ohne Bildung von Bromoform aus. Über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, gab die Substanz mit der Formel $C_4H_2ON_2Br_6$ stimmende Werte.

0·2298 *g* Substanz gaben 0·0675 *g* CO_2 und 0·0086 *g* H_2O.
0·2203 *g* Substanz gaben 10·6 cm^3 feuchten N, $t = 23°$, $b = 722$ *mm*.
0·2054 *g* Substanz gaben 0·3999 *g* Silberbromid.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_2ON_2Br_6$
C	8·01	8·37
H	0·41	0·35
N	5·11	4·88
Br.....	82·85	83·61

Die Verbindung enthält demnach 2 Atome Wasserstoff weniger als Tribromäthylidenbromalhydrazin:

$$CBr_3CHNNHCH(OH)CBr_3 - 2H = C_4H_2ON_2Br_6.$$

b) Bromalhydrat und Benzalazin. Es wurde das beim Chloralhydrat erprobte Verfahren eingehalten. In 50 *g* geschmolzenes Bromalhydrat bringt man 5 *g* Benzalazin. Es tritt sogleich unter Wärmeentwicklung die Reaktion ein, die Flüssigkeit färbt sich dunkelrot und auf dieser schwimmt, wie bei der Einwirkung von Hydrazinsulfat, eine geringe Menge einer farblosen Flüssigkeitsschichte. Nennenswerte Gasentwicklung trat nicht ein. Im Scheidetrichter wurde die farblose Schichte abgetrennt; sie gab beim Zusatz von Wasser kleine Mengen des weiter erhaltenen Hauptproduktes. Die rote Hauptmasse wurde mit Wasser versetzt[1] und einige Tage stehen gelassen. Die zuerst sich ausscheidende dickflüssige Masse erstarrt zu einem Krystallbrei, der von einem stark benzaldehydhältigen Öl durchtränkt ist.

Die scharf abgesaugten Krystalle werden aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und ergeben schöne, silberglänzende Schuppen, die im Habitus und ihrem Verhalten der analogen Chlorverbindung gleichen und bei 180° schmelzen. In ihrer Zusammensetzung zeigt auch sie ein Minus von zwei Wasserstoffatomen gegen Benzylidenbromalhydrazin:

$$C_6H_5CHNNHCH(OH)CBr_3 - 2H = C_9H_7ON_2Br_3.$$

Die Analyse ergab:

I. 0·2139 *g* Substanz lieferten 0·2089 *g* CO_2 und 0·0349 *g* H_2O.
II. 0·2191 *g* Substanz lieferten 0·2133 *g* CO_2 und 0·0357 *g* H_2O.
III. 0·2205 *g* Substanz lieferten 14·4 cm^3 N, $t = 22°$, $b = 753$ *mm*.
IV. 0·1804 *g* Substanz lieferten 0·2540 *g* Bromsilber.
V. 0·2322 *g* Substanz lieferten 0·3276 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_9H_7ON_2Br_3$
	I	II	III	IV	V	
C	26·64	26·55	—	—	—	27·08
H	1·82	1·82	—	—	—	1·77
N	—	—	7·29	—	—	7·02
Br	—	—	—	59·92	60·04	60·12

[1] Hier wie beim vorigen Versuch kann aus der wässerigen Lösung durch Eindunsten im Vakuum Bromalhydrat zurückgewonnen werden.

Bei der versuchten Titration der Substanz mit Kalilauge unter Verwendung von Phenolphtalein verbrauchten 0·5300 *g* Substanz 14·4 cm^3 $^n/_{10}$ KOH. Unter der Voraussetzung, daß die Substanz wie eine einbasische Säure reagiert, hätten bloß 13·2 cm^3 KOH verbraucht werden sollen. Offenbar wirkt die Base schon in der Kälte in geringem Maße zersetzend ein. Wird die Lösung der Verbindung in verdünnter Kalilauge gelinde erwärmt, so trübt sich die Flüssigkeit bald, und wenn man das Erhitzen in diesem Zeitpunkt unterbricht, scheidet sich ein schweres Öl ab, das bald vollständig zu Krystallen erstarrt. Bei längerem Erhitzen mit Kalilauge tritt lebhafte Stickstoffentwicklung ein und es ist der Geruch nach Acetophenon wahrzunehmen.[1]

Die aus dem Öl hervorgegangenen Krystalle wurden in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gereinigt und bilden große Tafeln vom Schmelzpunkt 98°. Sie sind mit Ausnahme von Wasser in den üblichen Solventien löslich. In Basen löst sich die Verbindung nicht auf.

Die Analyse ergab:

0·1764 *g* Substanz lieferten 0·2157 *g* CO_2 und 0·0305 *g* H_2O.
0·2081 *g* Substanz lieferten 16·3 cm^3 N, $t = 20°$, $b = 756$ *mm*.
0·2131 *g* Substanz lieferten 0·2531 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_6ON_2Br_2$
C	33·35	33·97
H.	1·93	1·90
N	8·87	8·81
Br.....	50·54	50·30

Die Substanz hat sich demnach in folgender Weise gebildet:

$$C_9H_7ON_2Br_3 + KOH = KBr + H_2O + C_9H_6ON_2Br_2.$$

[1] Derselbe Geruch tritt auch beim analogen Chlorderivat auf; er wurde damals als »würzig« bezeichnet. Monatshefte für Chemie, *34*, 161.

Umsetzungen des Chloral- und Bromalhydrates in Eisessig.

a) Einwirkung von Hydrazin.

I. Chloralhydrat. Die Umsetzung vollzieht sich in derselben Weise wie beim geschmolzenen Chloralhydrat und ist mit einem geringeren Verbrauch an Chloralhydrat verbunden. Am besten bewährte sich folgendes Verfahren:

Zu 10 *g* Chloralhydrat, in 20 cm^3 Eisessig gelöst, fügt man 0·5 *g* (5 Tropfen) Hydrazinhydrat, gleichfalls in 20 cm^3 Eisessig gelöst, und erhitzt gelinde. Die Flüssigkeit wird gelb, dann rot, trübt sich sodann (infolge ausgeschiedenen Hydrazinchlorides) und wird bei fortgesetztem Erhitzen nach einigen Minuten klar und hellgelb. Nach dem Abkühlen setzt man allmählich Wasser zu, wodurch ein krystallinischer Niederschlag ausfällt. Man saugt bald ab, weil es sonst auch zur Abscheidung eines braunen, amorphen Niederschlages kommt, der aus der wässerigen sauren Lösung des Chloralhydrates durch Reste vorhandenen Hydrazins entsteht.[1] Das Rohprodukt wog 1·3 *g*. Durch Umkrystallisieren aus Benzol geht die Verbindung rein hervor und stimmt mit der bereits beschriebenen[2] vollkommen überein. Auch der Mischschmelzpunkt zeigte den Wert von 187°.

Die Analyse ergab:

0·1868 *g* Substanz gaben 0·1100 *g* CO_2 und 0·0147 *g* H_2O.
0·1782 *g* Substanz gaben 15·0 cm^3 N, $t = 17°$, $b = 731$ *mm*.
0·1923 *g* Substanz gaben 0·5347 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_2ON_2Cl_6$
C	16·06	15·63
H	0·88	0·65
N	9·34	9·12
Cl	68·79	69·38

II. Bromalhydrat. Das gleiche Verfahren führte hier, wie bereits erwähnt, zu einem anderen Ergebnis.

---

[1] Monatshefte für Chemie, *32*, 17 (1911).

[2] L. c.

Zur Lösung von 6 *g* Bromalhydrat in 40 *cm*³ Eisessig fügt man 0·6 (6 Tropfen) Hydrazinhydrat. Die beim Erhitzen heftig einsetzende Reaktion wird durch Abkühlen gemäßigt und das Erhitzen sodann fortgesetzt. Nach etwa 10 Minuten gießt man die entstandene rote Flüssigkeit in kaltes Wasser, wobei ein heller Niederschlag (1·4 *g*) ausfällt. Dieser kann aus Alkohol, Eisessig, Benzol, Toluol etc. umkrystallisiert werden, wobei jedoch noch immer ein wenig gefärbte Produkte hervorgehen. Zu einer völlig weißen Substanz gelangte ich bloß durch Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid. Die Verbindung zeigte nun den konstanten Schmelzpunkt von 174°.

Die folgenden Analysen beziehen sich auf zwei gesondert hergestellte Präparate.

I. 0·2136 *g* Substanz gaben 0·0759 *g* CO_2 und 0·0150 *g* H_2O.
II. 0·1793 *g* Substanz gaben 0·0630 *g* CO_2 und 0·0118 *g* H_2O,
III. 0·2272 *g* Substanz gaben 12 *cm*³ N, $t = 22°$, $b = 733$ *mm*.
IV. 0·2353 *g* Substanz gaben 12·2 *cm*³ N, $t = 21°$, $b = 745$ *mm*.
V. 0·1821 *g* Substanz gaben 0·3484 *g* Bromsilber.
VI. 0·1719 *g* Substanz gaben 0·3256 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden						Berechnet für $C_4H_3ON_2Br_5$
	I	II	III	IV	V	VI	
C	9·69	9·58	—	—	—	—	9·71
H	0·78	0·73	—	—	—	—	0·61
N	—	—	5·74	5·75	—	—	5·67
Br	—	—	—	—	81·42	80·61	80·79

Der Formel nach ist die Verbindung durch Austritt von Bromwasserstoff aus Tribromäthylidenbromalhydrazin hervorgegangen:

$$CBr_3CHNNHCH(OH)CBr_3 - HBr = C_4H_3ON_2Br_5.$$

Die Substanz ist in Kalilauge löslich und fällt beim Ansäuern unverändert wieder aus. Titrieren läßt sie sich nicht, da der Neutralisationspunkt nicht deutlich zu erkennen ist. Beim Kochen mit Basen tritt Zersetzung ein, ohne daß die dabei entstehenden Produkte bisher gefaßt werden konnten.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß auch die aus Alkohol, Eisessig und Benzol erhaltenen Produkte analysiert wurde

und Zahlen lieferten, die den theoretischen Werten recht nahe kommen, so daß es ganz ausgeschlossen erscheint, daß die Verbindung etwa erst durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid entstanden ist.

b) Einwirkung von Benzalazin.

I. Benzalazin auf Chloralhydrat. 10 *g* Chloralhydrat und 1 *g* Benzalazin werden in je 12 cm^3 Eisessig gelöst und das Gemenge kurze Zeit aufgekocht. Es resultiert eine gelbe Lösung, die vorsichtig mit Wasser gefällt wird, so zwar, daß der Niederschlag, nicht aber auch der Benzaldehyd zur Ausscheidung kommt. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet die Substanz glänzende Schuppen. Die Verbindung ist mit der aus der Chloralhydratschmelze erhaltenen identisch, wie sich nicht nur aus ihrem Habitus und dem Schmelzpunkt, sondern auch aus der Überführbarkeit in die chlorwasserstoffärmere Verbindung vom Standpunkte 86° durch Behandeln mit Kalilauge ergibt.

II. Benzalazin auf Bromalhydrat. Bei einer großen Zahl vielfach variierter Versuche, diese Reaktion betreffend, gingen Produkte hervor, die mit den ohne Eisessig hergestellten in manchen Fällen nahe übereinstimmten, in anderen sich von diesen durch einen wesentlich niedrigeren Bromgehalt unterschieden, wobei mit der Abnahme des Halogengehaltes ein merkliches Steigen des Schmelzpunktes wahrzunehmen war. Schließlich führte folgendes Verfahren zur Isolierung der in den früheren Versuchen offenbar nur als Nebenprodukt entstandenen Verbindung.

Zu einer Lösung von 9 *g* Benzalazin in 15 cm^3 Eisessig wurde die Lösung von 18 *g* Bromalhydrat in 10 cm^3 Eisessig gefügt und das Gemenge einige Minuten über freier Flamme erhitzt. Die dunkle Flüssigkeit wird einige Stunden stehen gelassen und sodann mit Wasser versetzt. Es fällt zunächst ein Öl aus, aus dem sich mit der Zeit Krystalle abscheiden. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gelangt man zu weißen Krystallen, die den konstanten Schmelzpunkt von 213° zeigen.

I. 0·1416 *g* Substanz gaben 0·1753 *g* CO_2 und 0·03379 *g* H_2O..
II. 0·2101 *g* Substanz gaben 17·5 *cm³* N, $t = 19$, $b = 742$ *mm*.
III. 0·1169 *g* Substanz gaben 0·1347 *g* Bromsilber.
IV. 0·1106 *g* Substanz gaben 0·1279 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_9H_8ON_2Br_2$
	I	II	III	IV	
C	33·77	—	—	—	33·76
H	2·66	—	—	—	2·52
N	—	9·30	—	—	8·76
Br	—	—	49·04	49·21	49·98

Die Verbindung ist in Basen löslich, ohne indes sauer zu reagieren; schon beim Zusatz geringer Mengen der Base tritt alkalische Reaktion ein. Durch Ansäuern fällt die Verbindung aus ihrer Lösung in Basen wieder aus. Ihrer Zusammensetzung nach ist sie durch Austritt von Bromwasserstoff aus Benzylidenbromalhydrazin entstanden:

$$C_6H_5CHNNHCH(OH)CBr_3 - HBr = C_9H_8ON_2Br_2.$$

Vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der »Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen« ausgeführt.

Über die Energieänderung binärer Systeme

VIII. Mitteilung

Über den Zusammenhang der Mischungswärmen und Dampfdruckkurven binärer Systeme

Von

Robert Kremann

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1916)

Für den Verlauf der Total-, beziehungsweise Partialdampfdruckkurven binärer Systeme können wir, wenn wir von dem nicht gerade häufig vorkommenden Auftreten von Inflexionspunkten absehen, drei Hauptfälle unterscheiden:

I. Streng additiven Verlauf,

II. positiven Verlauf eventuell bei gleichzeitigem Auftreten eines Maximums,

III. negativen Verlauf eventuell bei gleichzeitigem Auftreten eines Minimums.

Der weitaus am häufigsten auftretende ist der II. Fall.

In bezug auf die chemische Deutung dieser Kurven haben die meisten Autoren[1] angenommen, daß im Falle I normales Verhalten normaler Komponenten vorliegt, der Fall II durch Zerfall assoziierter Komplexe der Komponenten in den binären Mischungen, der Fall III durch Komplexbildung bedingt ist.

[1] Zawidzki, Zeitschr. f. phys. Chemie, *35*, 129 (1900); Dolezalek, Zeitschr. f. phys. Chemie, *64*, 735 ff. (1908).

Diese Deutung fußt aber auf der stillschweigend gemachten Annahme, daß bei normalem Verhalten normaler Komponenten die Mischungswärme gleich Null ist oder so klein, daß sie vernachlässigt werden darf, daß also in dem in der VII. Mitteilung[1] mitgeteilten Ausdruck (5) für die totale Mischungswärme W

$$\Delta E = W = \frac{x(1-x)}{(1+r)(1+rx)} \cdot \alpha \qquad 1)$$

α von Null strenge oder wenigstens praktisch nicht verschieden ist.

Es wurde bereits in der VII. Mitteilung darauf verwiesen, daß bei normalem Verhalten normaler Komponenten im allgemeinen α einen endlichen positiven Wert hat, so daß ΔE positiv wird, also Wärmeabsorption erfolgt.

Nur im besonderen Falle wird bei normalem Verhalten normaler Komponenten α und damit ΔE Null, wenn $b_2\sqrt{a_1} = b_1\sqrt{a_2}$ wird, was, wie wir gesehen haben, meist bei naheliegenden gleichen kritischen Drucken der Komponenten erfüllt ist.

Für den Verlauf der Partialdruckkurven binärer Systeme hat bereits vor längerer Zeit van Laar[2] die Formeln:

$$p_1 = P_1(1-x)\, e^{\frac{\alpha}{RT} \cdot \frac{x^2}{(1+rx)^2}} \qquad 2)$$

$$p_2 = P_2 . x . e^{\frac{\alpha}{RT} \cdot \frac{(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2}} \qquad 3)$$

abgeleitet, woraus für Totaldruckkurve für P folgt:

$$P = P_1(1-x)e^{\frac{\alpha}{RT} \cdot \frac{x^2}{(1+rx)^2}} + P_2 x e^{\frac{\alpha}{RT} \cdot \frac{(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2}}. \qquad 4)$$

Aus diesen Formeln geht nun ohne weiteres hervor, daß der Verlauf der Dampfdruckkurven bedingt wird durch die Größe und das Vorzeichen von α.

Bei normalem Verhalten normaler Komponenten, wo im allgemeinen α einen endlich positiven Wert besitzt, muß also

---

[1] Monatsh. f. Chemie, *37*, 11 (1916).

im gesamten Konzentrationsgebiet $P >$ als $P_1(1-x)+P_2 x$ sein, d. h. die Dampfdruckkurve muß positiv verlaufen.

Additiver Verlauf (Fall I), der seinen algebraischen Ausdruck durch die Beziehung:

$$P = P_1(1-x)+P_2 x$$

erhält, wird also streng genommen nur dann vorliegen, wenn der Beeinflussungsfaktor $\alpha = 0$, beziehungsweise so klein ist, daß die durch ihn bedingte positive Abweichung innerhalb die Fehlergrenze des Experimentes fällt.

Es fragt sich nun, wie groß der Einfluß von α bei normalem Verhalten normaler Komponenten auf die positive Abweichung vom additiven Verlauf der Dampfdruckkurven ist.

Wir brauchen zu diesem Zweck ja nur einen Blick zu tun auf die Tabelle 2 der VII. Mitteilung. Die Werte von α schwanken in solchen Fällen zwischen $\alpha = 0$ bis höchstens $\alpha = 2$. In folgender Tabelle 1 sind für eine äquimolare Mischung für je zwei Paare von willkürlich angenommenen Partial- und Totaldrucken unter der vereinfachenden Annahme, daß $b_1 = b_2$, also $r = 0$ ist, für eine Reihe von Werten für α bis zum extremen Fall $\alpha = 10$ die Werte p_1, p_2 und P für eine absolute Temperatur von 310° nach den Formeln

$$\log p_1 = \log P_1 + \log 0{\cdot}5 + 0{\cdot}434 \cdot \frac{\alpha}{0{\cdot}082.310} \cdot \frac{(0{\cdot}5)^2}{(1+0{\cdot}5)^2}$$

$$\log p_2 = \log P_2 + \log 0{\cdot}5 + 0{\cdot}434 \cdot \frac{\alpha}{0{\cdot}082.310} \cdot \frac{(0{\cdot}5)^2}{(1+0{\cdot}5)^2}$$

und $p_1+p_2 = P$ berechnet.

Tabelle 1.

α	p_1	p_2	P	p_1	p_2	P
0	175	150	325	300	300	600
0·1	175·1	150·1	325·2	300·1	300·1	600·2
0·5	175·4	150·3	325·7	300·7	300·7	601·4
1	175·8	150·7	326·5	301·3	301·3	602·6
2	176·5	151·3	327·8	302·6	302·6	605·2
5	178·9	153·3	332·2	306·6	306·6	613·2
10	182·8	156·7	339·5	313·4	313·4	626·8

Die für $\alpha = 0$ berechneten Werte von p_1, p_2 und P entsprechen streng additivem Verhalten. Bei kleinen Werten von α weisen die positiven Abweichungen vom additiven Verhalten Beträge auf, die noch innerhalb der Fehlergrenze des Experimentes liegen. Erst bei größeren Beträgen von α fallen diese Abweichungen ins Gewicht.

Bei normalem Verhalten normaler Komponenten wird also der Fehler, den wir machen, wenn wir α vernachlässigen, kein erheblicher sein.

Wir können für irgendein beliebiges System α statt aus den van der Waals'schen Konstanten nach der in der VII. Mitteilung gegebenen Formel (3)

$$\alpha = \frac{(b_2\sqrt{a_1} - b_1\sqrt{a_2})^2}{b_1^3} \qquad 5)$$

auch berechnen aus der oben gegebenen Formel 1) für Mischungswärme W. Eine Übereinstimmung innerhalb der experimentellen Fehlergrenze der nach den beiden Formeln 1) und 5) berechneten Werte von α wird nur im Falle normalen Verhaltens normaler Komponenten zu beobachten sein. Sind die aus der Formel für die Mischungswärme beobachteten Werte von α größer, so deutet dies auf Reaktionen, die im binären System unter Wärmeabsorption verlaufen (also meist Zerfall assoziierter exothermer Komplexe); sind sie kleiner, beziehungsweise werden sie negativ, so deutet dies auf Reaktionen, die unter Wärmeentwicklung verlaufen, also auf die Bildung von exothermen Komplexen.

In den obigen Formeln 2) und 3) haben die Ausdrücke

$$\alpha \frac{x^2}{(1+r\,x)^2}, \text{ beziehungsweise } \frac{\alpha\,(1-x)^2}{(1+r)\,(1+r\,x)^2}$$

die Bedeutung der differentiellen Mischungswärme w_1 und w_2 der Komponenten

$$\left.\begin{aligned} w_1 &= \frac{\partial W}{\partial (1-x)} = W - x\frac{\partial W}{\partial x} = \frac{\alpha\,x^2}{(1+r\,x)^2} \\ \text{und} \\ w_2 &= \frac{\partial W}{\partial x} = W + (1+x)\frac{\partial W}{\partial x} = \frac{\alpha\,(1-x)^2}{(1+r)\,(1+r\,x)^2}, \end{aligned}\right\} \qquad 6)$$

so daß wir die obige Formel 4) für die Totaldruckkurve auch schreiben können

$$P = P_1(1-x)\,e^{\frac{w_1}{RT}} + P_2\,x\,e^{\frac{w_2}{RT}}. \qquad 7)$$

Berechnen wir also α aus der Mischungswärme, so stellt α im allgemeinen eine Summe aus zwei Gliedern α_1 und α_2 dar, von denen α_1, das auf reine Beeinflussung der van der Waalsschen Konstanten sich beziehende, also das normalem Verhalten der Komponenten entsprechende Glied ist, stets positiv sein wird und α_2 gewissermaßen den chemischen Reaktionen im binären System Rechnung tragend, im Falle Zerfalles assoziierter exothermer Komplexe positiv, im Falle der Bildung exothermer Komplexe und Mischungen negativ sein wird.

Wird $\alpha_2 \backsim 0$, d. h. vollziehen sich in den binären Mischungen keinerlei chemische Reaktionen, so wird $\alpha = \alpha_1$. Verlaufen dagegen die chemischen Reaktionen unter erheblichen Wärmeerscheinungen, so daß α_1 gegen α_2 klein ist, so bestimmt also vornehmlich α_2 nicht nur das Vorzeichen, sondern auch die Größe der Mischungswärme.

In solchen Fällen, wo wir infolge Vernachlässigung von α_1 $\alpha = \alpha_2$ setzen dürfen, wird also im Sinne genannter Autoren ohne erheblichen Fehler die gesamte positive Abweichung der Dampfdruckkurven vom additiven Verlauf auf Zerfall der assoziierten Komplexe in der binären Mischung, beziehungsweise die gesamten negativen Abweichungen vom additiven Verlauf auf Bildung exothermer Komplexe zurückzuführen sein. Wir dürfen hier also gewissermaßen annehmen, daß, wenn besagte chemische Reaktionen im binären System nicht von statten gehen würden, die Dampfdruckkurven additiv wären.

Unter dieser Voraussetzung hat nun Dolezalek[1] aus den negativen Abweichungen der Dampfdruckkurven vom additiven Verlauf die wahren Molbrüche der betreffenden exothermen Verbindungen und aus den positiven Abweichungen vom additiven Verlauf die wahren Molbrüche der einen assoziiert angenommenen Komponente berechnet.

---

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie, *64*, 727 (1908).

Das System Aceton-Chloroform zeigt nach den Angaben von den verschiedensten Autoren eine negative Totaldruckkurve mit einem Minimum.[1] Unter der Annahme, daß bei normalem Verhalten der Komponenten die Totaldampfdruckkurve und die Partialdruckkurve Gerade wären, nimmt nun Dolezalek an, daß die gesamte negative Abweichung auf die Bildung einer Verbindung, also Verminderung der Gesamtmolzahl zurückzuführen ist.

Es läuft dies also darauf hinaus, daß im totalen Beeinflussungsfaktor α das Teilglied α_1 gegen das Teilglied α_2 vernachlässigt werden darf.

Nach den Angaben der VII. Mitteilung beträgt die molekulare Mischungswärme in diesem System für eine äquimolare Mischung -360 cal. Der Beeinflussungsfaktor α_1 beträgt bloß 0·015, so daß also der Betrag der Wärmeabsorption bei normalem Verhalten der Komponenten bloß $+0{\cdot}11$ cal betragen würde.

Es ist also ganz klar, daß α_1 gegen α_2 vernachlässigt werden darf, d. h. daß nach oben Gesagtem die Total- und Partialdruckkurven in der Tat praktisch vollständige Gerade sein müßten, falls die Stoffe keine Verbindung liefern und die gesamte negative Abweichung der Bildung der Verbindung zugrunde gelegt werden darf.

Etwas größer ist der Wert von α_1 bei dem System Äther-Chloroform, das gleichfalls eine negative Totaldruckkurve zeigt,[2] und zwar 1·76, was einer molekularen Mischungswärme von 14·1 cal für die äquimolare Mischung im Falle normalen Verhaltens entspräche. Im Hinblick auf die gesamte Mischungswärme von -685 cal wird die Vernachlässigung von α_1 aber gleichfalls erlaubt sein. In beiden Fällen wird also die Annahme Dolezalek's vom geradlinigen Verlauf der Totaldruckkurven im Falle normalen Verhaltens der Komponenten

---

[1] Gardner, Ber., *23*, 1587 (1890); Haywood, Journ. Phys. Chem., *3*, 317 (1899); Thayer, Journ. Phys. Chem., *3*, 36 (1889); Zawidzki, Zeitschr. Phys. Chem., *35*, 29 (1900); A. Ryland, Amer. Chem. Soc., *22*, 384 (1899).

[2] Nach Haywood, Amer. Chem. Soc., *21*, 994 (1899); Linnebarger, Amer. Chem. Soc., *17*, 615 u. 619 (1895) und Dolezalek u. Schultze, Zeitschr. f. phys. Chemie, *83*, 45 (1913).

und die Berechnung der wahren Molbrüche der einzelnen Komponenten aus den gesamten negativen Abweichungen der Totaldruckkurven vom additiven Verhalten der Wirklichkeit ohne erhebliche Fehler entsprechen.

Gleichwohl liegt es in der Natur der Sache, daß die wahren Molbrüche der Verbindung und ihrer Komponenten in den binären Systemen nur mit einer gewissen Annäherung ermittelt werden können. Wir wollen dies beispielsweise beim System Chloroform-Aceton erörtern.

Dolezalek nimmt in diesem System die Existenz einer äquimolaren Verbindung an, deren Dissoziationsschema durch

$$\begin{array}{ccccc} \text{Aceton} & + & \text{Chloroform} & \rightleftarrows & \text{Acetonchloroform} \\ a & & c & & v \end{array}$$

gegeben ist, an. Bezeichnen wir mit C_a, C_c und C_v die Molekülzahlen von Aceton, Chloroform und der Verbindung, so sind die aktiven Massen der einzelnen Molgattungen gegegeben durch

$$\left.\begin{array}{lll} \text{für Aceton} & \dfrac{C_a}{C_a + C_c + C_v} & \\ \text{» Chloroform} & \dfrac{C_c}{C_a + C_c + C_v} & \\ \text{» Verbindung} & \dfrac{C_v}{C_a + C_c + C_v} & \end{array}\right\} \quad 8)$$

Für die Gleichgewichtskonstante der Verbindung gilt also

$$K = \frac{C_v(C_a + C_c + C_v)}{C_a C_c}. \quad 9)$$

Da die Summe von freiem und verbundenem Aceton sowie von freiem und verbundenem Chloroform gleich der angewandten Menge sein muß, so ist nach Dolezalek

$$C_a + C_v = 1 \quad \text{und} \quad C_c + C_v = \nu.$$

Nach Dolezalek gilt für die Partialdrucke von Aceton

$$p_1 = P_1 \frac{C_a}{C_a + C_c + C_v} \quad 10)$$

und von Chloroform

$$p_2 = P_2 \frac{C_c}{C_a + C_c + C_v}. \qquad 11)$$

Streng genommen wird noch als dritte Partialdruckgleichung die der Verbindung

$$p_v = P_v \frac{C_v}{C_a + C_c + C_v} \qquad 12)$$

zu setzen sein. Da aber die Konzentration der undissoziierten Verbindung in der Gasphase minimal sein dürfte (im Fall Äther-Chloroform haben Dolezalek und Schulze dies nachgewiesen), darf diese Gleichung mit Recht vernachlässigt werden. Durch Kombination der Gleichungen 9) und 10) leitet nun Dolezalek für die Gleichgewichtskonstante folgende Beziehung 13) ab, die gestattet, die Gleichgewichtskonstante aus dem Partialdruck und dem Totaldruck der einen Komponente zu ermitteln:

$$K = \frac{\frac{P_1}{p_1} - \nu - 1}{\frac{p_1}{P_1} + \nu - 1}^{1}. \qquad 13)$$

Es ergibt sich dann für den Partialdruck von Aceton

$$p_1 = P_1 \left[\sqrt{\frac{1}{K} + \frac{\alpha^2}{4}} - \frac{\alpha}{2} \right], \qquad 14)$$

wo $\alpha = \nu - 1 + \frac{1}{K}(\nu + 1)$ ist und analog für den Partialdruck von Chloroform

$$p_2 = P_2 \left[\sqrt{\frac{1}{K} + \frac{\alpha'^2}{4}} - \frac{\alpha'}{2} \right], \qquad 15)$$

wo $\alpha' = \frac{1}{\nu}\left[1 - \nu + \frac{1}{K}(\nu + 1)\right]$ ist.

Berechnet man nun die Gleichgewichtskonstante K nach der obigen Gleichung 13) aus der Partialdruckkurve für die

---

[1] Im Original steht »v«, soll wohl ν heißen.

eine Komponente, so zeigt sich, daß die Konstante einen »Gang« zeigt in der Richtung, daß mit steigendem Wert von v (steigender Chloroformgehalt) K zunimmt. Siehe die letzten zwei Spalten der folgenden Tabelle 2. Absehen müssen wir hierbei überhaupt vom Wert »13«, dessen starke Abweichung von den übrigen Werten wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß bei Verwendung nur einer Partialdruckkurve zur Berechnung von K der experimentelle Fehler bei kleiner Konzentration der zweiten Komponente besonders stark ins Gewicht fällt. Es schien mir daher zweckmäßiger, die Gleichgewichtskonstante vielmehr aus der Totaldruckkurve zu berechnen. Beziehen wir uns auf je 1 Mol der binären Mischung, so sind in einer Mischung von $(1-x)$ Mol Aceton und x Mol Chloroform

$$(1-x-y) \text{ Mole Aceton}$$

und

$$(x-y) \text{ Mole Chloroform}$$

enthalten, wo y den jeweiligen Konzentrationsbetrag der Verbindung von 1 Mol Mischung — das wir ja stets betrachteten — darstellt. Infolge der Bildung von y Mol Verbindung nimmt jedoch die Gesamtmolzahl ab um den Betrag y, so daß derselbe nicht mehr 1, sondern $1-y$ beträgt. Es gilt also für die Partialdrucke des Acetons, beziehungsweise des Chloroforms

$$p_1 = P_1 \cdot \frac{C_a}{C_a + C_c + C_v} = P_1 \frac{(1-x-y)}{(1-y)} \qquad 16)$$

$$p_2 = P_2 \cdot \frac{C_c}{C_a + C_c + C_v} = P_2 \frac{(x-y)}{(1-y)}. \qquad 17)$$

Die dritte Gleichung für die Partialdrucke der Verbindung dürfen wir nach dem oben Gesagten vernachlässigen.

Die Gleichgewichtskonstante K ist dann gegeben durch:

$$K = \frac{y\,(1-y)\,(1-y)}{(1-y)\,(1-x-y)\,(x-y)}. \qquad 18)$$

Aus den Beziehungen 16) und 17) folgt, daß

$$\frac{p_1\,p_2}{P_1\,P_2} = \frac{(1-x-y)\,(x-y)}{(1-y)\,(1-y)} = \pi \qquad 19)$$

und von Chloroform

$$p_2 = P_2 \frac{C_c}{C_a + C_c + C_v}. \qquad 11)$$

Streng genommen wird noch als dritte Partialdruckgleichung die der Verbindung

$$p_v = P_v \frac{C_v}{C_a + C_c + C_v} \qquad 12)$$

zu setzen sein. Da aber die Konzentration der undissoziierten Verbindung in der Gasphase minimal sein dürfte (im Fall Äther-Chloroform haben Dolezalek und Schulze dies nachgewiesen), darf diese Gleichung mit Recht vernachlässigt werden. Durch Kombination der Gleichungen 9) und 10) leitet nun Dolezalek für die Gleichgewichtskonstante folgende Beziehung 13) ab, die gestattet, die Gleichgewichtskonstante aus dem Partialdruck und dem Totaldruck der einen Komponente zu ermitteln:

$$K = \frac{\frac{P_1}{p_1} - \nu - 1}{\frac{p_1}{P_1} + \nu - 1}^{1}. \qquad 13)$$

Es ergibt sich dann für den Partialdruck von Aceton

$$p_1 = P_1 \left[\sqrt{\frac{1}{K} + \frac{\alpha^2}{4}} - \frac{\alpha}{2} \right], \qquad 14)$$

wo $\alpha = \nu - 1 + \frac{1}{K}(\nu + 1)$ ist und analog für den Partialdruck von Chloroform

$$p_2 = P_2 \left[\sqrt{\frac{1}{K} + \frac{\alpha'^2}{4}} - \frac{\alpha'}{2} \right], \qquad 15)$$

wo $\alpha' = \frac{1}{\nu}\left[1 - \nu + \frac{1}{K}(\nu + 1)\right]$ ist.

Berechnet man nun die Gleichgewichtskonstante K nach der obigen Gleichung 13) aus der Partialdruckkurve für die

---

[1] Im Original steht »v«, soll wohl ν heißen.

eine Komponente, so zeigt sich, daß die Konstante einen »Gang« zeigt in der Richtung, daß mit steigendem Wert von ν (steigender Chloroformgehalt) K zunimmt. Siehe die letzten zwei Spalten der folgenden Tabelle 2. Absehen müssen wir hierbei überhaupt vom Wert »13«, dessen starke Abweichung von den übrigen Werten wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß bei Verwendung nur einer Partialdruckkurve zur Berechnung von K der experimentelle Fehler bei kleiner Konzentration der zweiten Komponente besonders stark ins Gewicht fällt. Es schien mir daher zweckmäßiger, die Gleichgewichtskonstante vielmehr aus der Totaldruckkurve zu berechnen. Beziehen wir uns auf je 1 Mol der binären Mischung, so sind in einer Mischung von $(1-x)$ Mol Aceton und x Mol Chloroform

$$(1-x-y) \text{ Mole Aceton}$$

und

$$(x-y) \text{ Mole Chloroform}$$

enthalten, wo y den jeweiligen Konzentrationsbetrag der Verbindung von 1 Mol Mischung — das wir ja stets betrachteten — darstellt. Infolge der Bildung von y Mol Verbindung nimmt jedoch die Gesamtmolzahl ab um den Betrag y, so daß derselbe nicht mehr 1, sondern $1-y$ beträgt. Es gilt also für die Partialdrucke des Acetons, beziehungsweise des Chloroforms

$$p_1 = P_1 \cdot \frac{C_a}{C_a + C_c + C_v} = P_1 \frac{(1-x-y)}{(1-y)} \qquad 16)$$

$$p_2 = P_2 \cdot \frac{C_c}{C_a + C_c + C_v} = P_2 \frac{(x-y)}{(1-y)}. \qquad 17)$$

Die dritte Gleichung für die Partialdrucke der Verbindung dürfen wir nach dem oben Gesagten vernachlässigen.

Die Gleichgewichtskonstante K ist dann gegeben durch:

$$K = \frac{y\,(1-y)\,(1-y)}{(1-y)\,(1-x-y)\,(x-y)}. \qquad 18)$$

Aus den Beziehungen 16) und 17) folgt, daß

$$\frac{p_1\,p_2}{P_1\,P_2} = \frac{(1-x-y)\,(x-y)}{(1-y)\,(1-y)} = \pi \qquad 19)$$

ist, woraus für K folgt:

$$\frac{y}{1-y} = K\pi \qquad 20)$$

und

$$y = \frac{K\pi}{1+K\pi}. \qquad 21)$$

Setzen wir diese Werte für y in die obige Gleichung 17) für K ein, so resultiert schließlich

$$K^2+K\frac{2x(1-x)-1}{\pi x(1-x)}+\frac{x(1-x)-\pi}{\pi^2 x(1-x)} = 0 \qquad 22)$$

und für K:

$$K = -\frac{1}{2}\frac{2x(1-x)-1}{\pi x(1-x)} \pm$$

$$\pm\sqrt{\frac{1}{4}\cdot\frac{2x(1-x)-1}{\pi x(1-x)}-\frac{x(1-x)\pi}{\pi^2 x(1-x)}}. \qquad 23)$$

Berechnet man nun für einzelne Werte von x aus den Zawidzki'schen Daten K nach Formel 23) (siehe drittletzte Spalte der Tabelle):

Tabelle 2.

Nr.	$x(CHCl_3)$	$(1-x)$	p_1	p_2	$p_1 p_2$	π	$x(1-x)$	K	Nach Dolezalek	
									$\nu(CHCl_3)$	K
1	0·0595	0·9405	345	9	2907	0·0288	0·056	1·08	0·064	13
2	0·1835	0·8165	323	32	8838	0·0874	0·150	1·04	0·225	1·00
3	0·5083	0·4917	276	115	15870	0·157	0·250	1·32	1·035	1·08
4	0·6622	0·3378	138	224	13430	0·133	0·224	1·34	1·962	1·20
5	0·8022	0·1978	38	266	8722	0·0864	0·159	1·26	4·060	1·27
6	0·9177	0·0823	13	293	3458	0·0342	0·0755	1·40	11·15	1·29

so sieht man, daß die nach beiden Formeln erhaltenen Werte von K gut übereinstimmen, der erste extreme Wert 13) herausfällt bei Berechnung von K aus der Totaldruckkurve, aber auch dann noch der »Gang« in ziemlich gleicher Weise vorherrscht. Jedenfalls ist dies auf die experimentellen Fehler der

nicht gerade leicht durchzuführenden Bestimmung von p_1 und p_2 der Partialdrucke der Komponenten in den Mischungen zurückzuführen.

Die wahren Molbrüche der Verbindung, beziehungsweise der Komponenten kann man nun aus der Gleichgewichtskonstante obigen Dissoziationsschemas der Verbindung erfahren und fragt es sich nun, welche Konstante wir zu wählen haben.

Aus Tabelle 2 sehen wir, daß für die Konstante ein Spielraum zwischen den Werten 1·00 und 1·4 gegeben ist.

Es ist nun naheliegend, diejenige Konstante zu wählen, mit der sich Partialdruckkurven berechnen lassen, die am besten mit den experimentell festgelegten übereinstimmen.

Dolezalek hat unter Zugrundelegung einer mittleren Konstante von 1·25 die Partialdrucke berechnet und befriedigende Übereinstimmung mit den beobachteten Werten der Partialdrucke über das gesamte Konzentrationsgebiet beobachtet. Aus dem Bau der diesbezüglichen Formeln 14) und 15) ergibt sich aber, daß der Wert von K relativ wenig ins Gewicht fällt.

Einige Proben mögen dies zeigen.

Rechnet man beispielsweise einzelne Werte der Partialdrucke p_1 des Acetons für einige extreme Werte von x und legt willkürlich die Konstanten $K = 1·0$, $K = 1·25$ und $K = 1·3$ zugrunde, erhält man die in folgender Tabelle wiedergegebenen berechneten Werte der Partialdrucke des Acetons. In der Tabelle sind auch die Differenzen d der berechneten Werte von p_1 und der von Zawidzki beobachteten Werte angegeben.

Tabelle 3.

v	x	p_1 gefunden von Zawidzki	Für $K = 1·25$			Für $K = 1·00$			Für $K = 1·3$		
			p_1 berechnet	$d_{1·25}$	% $d_{1·25}$	p_1 berechnet	$d_{1·0}$	% $d_{1·0}$	p_1 berechnet	$d_{1·3}$	% $d_{1·3}$
0·064	0·0595	323	323	0	0·0	323·6	+0·6	+0·2	324	+1·0	+0·3
1·035	0·5083	138	134	±4	−2·9	139·4	+1·4	+1·0	133	−5·0	−3·6
11·75	0·9177	13	14	+1	+7·7	15·2	+2·2	+1·7	128	−1·2	−9·2

An der graphischen Darstellung in Fig. 1 sieht man, daß in chloroformärmeren Mischungen ein Wechsel in der Größe der Konstanten wenig ins Gewicht fällt, in äquimolaren

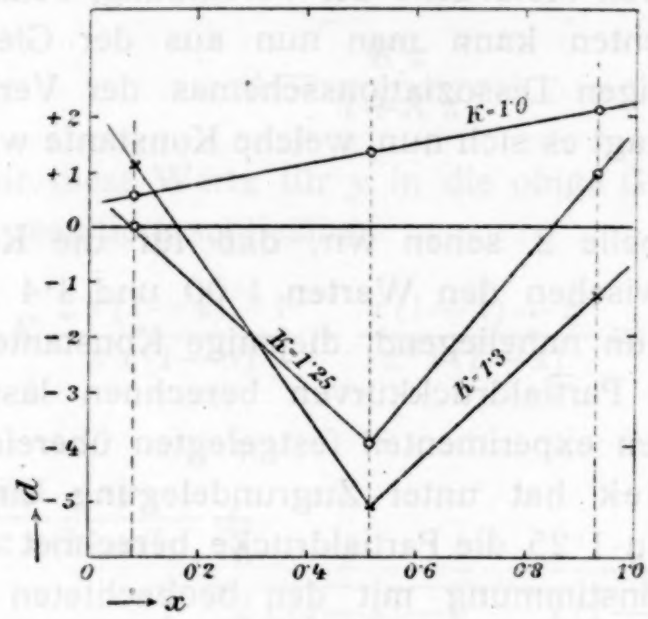


Fig. 1.

Mischungen sogar eine Konstante 1·00 besser die Versuchsresultate darstellen würde. Prozentuell fällt naturgemäß in den chloroformreichsten Mischungen der Wechsel der Konstanten am meisten ins Gewicht und würde, wie Fig. 2 zeigt,

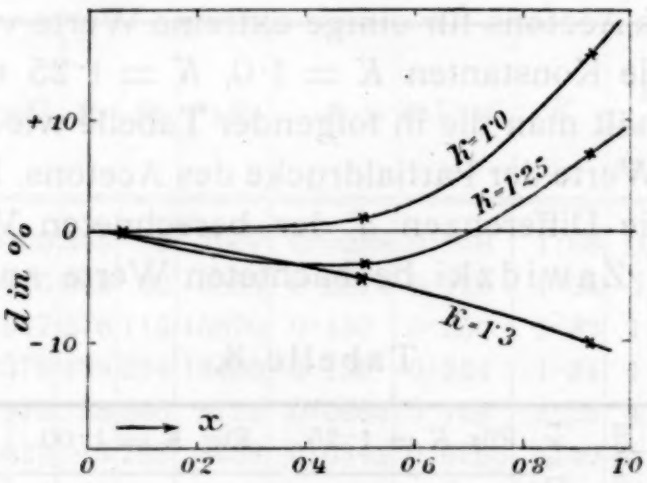


Fig. 2.

hier eine Konstante von etwa 1·27 am besten die Versuchsresultate darstellen. Wir kommen also zum Schluß, daß im Hinblick auf die Fehlergrenze der Messung der Dampfdrucke obige Schwankung der Gleichgewichtskonstante, wie Dolezalek es getan hat, durch einen Mittelwert ausgeglichen

werden darf, da also Schwankungen der Konstante selbst um 30 bis 40 % noch immer gestatten, die Partialdruckkurven innerhalb der Fehlergrenze darzustellen. Einen größeren Einfluß übt naturgemäß eine Schwankung von K bei Berechnung von y, dem Molbruch der Verbindung. y berechnet sich aus Gleichung:

$$y = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{4} - \frac{Kx(1-x)}{K+1}}. \qquad 24)$$

Nehmen wir der Reihe nach die Konstante zu 0·8, 1·0 und 1·3 an, so berechnen sich folgende Werte für y in Abhängigkeit von x:

Tabelle 4.

x	$K = 0{\cdot}8$ $y_{0{\cdot}8}$	$K = 1$ y_1	$K = 1{\cdot}3$ $y_{1{\cdot}3}$
0·10	0·042	0·045	0·054
0·25	0·098	0·103	0·120
0·40	0·120	0·140	0·163
0·50	0·127	0·146	0·170
0·60	0·120	0·140	0·163
0·75	0·098	0·103	0·120
0·90	0·042	0·045	0·054

Bei der graphischen Darstellung in Fig. 3 sieht man, daß eine Schwankung von K innerhalb der oben gewählten Grenzen

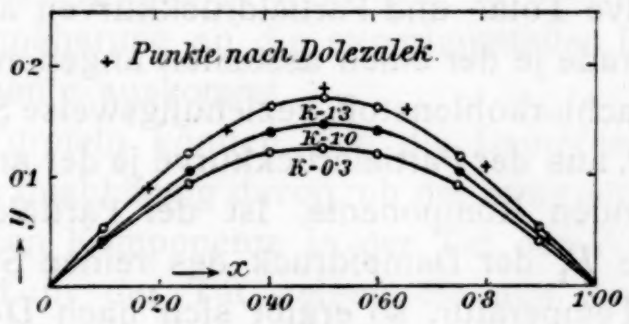


Fig. 3.

die Molbrüche nicht unerheblich variiert. Da wir aber bislang kein besseres Mittel haben, um uns über die Molbrüche binärer

Flüssigkeitsgemische ohne weitere hypothetische Annahmen zu orientieren, als die von Dolezalek vorgeschlagene Berechnungsweise, so müssen wir uns mit der durch die Unsicherheit der aus dem Dampfdruck gemessenen Gleichgewichtskonstante hypothetischer Verbindungen bedingten Unsicherheit in den Molbrüchen solcher Verbindungen zufrieden geben, zumal die prinzipiellen Bedenken, die z. B. van Laar gegen die Dolezalek'sche Berechnungsweise eingewendet hat, in den von Dolezalek gewählten Fällen, wie oben ausgeführt, nicht ins Gewicht fallen.

Würden wir nun in ganz analoger Weise die gesamten positiven Abweichungen der Dampfdrucke vom additiven Verhalten auf Rechnung des Zerfalles assoziierter Komplexe der einen, beziehungsweise der anderen Komponente setzen, so ist es klar, daß die auf dieser Grundlage berechneten Werte der Assoziationsfaktoren theoretisch betrachtet im allgemeinen zu hoch ausfallen müssen. Der Fehler, den wir hierbei machen, wird dann zu vernachlässigen sein, wenn wir in dem totalen Beeinflussungsfaktor α den Teilbetrag α_1, der sich auf normales Verhalten der Komponenten bezieht, vernachlässigen können gegen α_2, das Teilglied, das der chemischen Reaktion des Zerfalles der assoziierten Komplexe Rechnung trägt.

Unter der Annahme streng additiven Verhaltens der Komponenten bei normalem Verhalten derselben, also Vernachlässigung des Teilgliedes α_1, hat nun Dolezalek[1] die Systeme Benzol-Tetrachlorkohlenstoff, beziehungsweise Sauerstoff-Stickstoff, die nach Zawidzki (loc. cit.), beziehungsweise nach Inglis[2] positive Total- und Partialdruckkurven aufweisen, die Assoziationsgrade je der einen assoziiert angenommenen Komponente: Tetrachlorkohlenstoff, beziehungsweise Sauerstoff, berechnet, u. zw. aus der Partialdruckkurve je der anderen normal sich verhaltenden Komponente. Ist der Partialdruck p_1, beziehungsweise P_1 der Dampfdruck des reinen Stoffes bei der betrachteten Temperatur, so ergibt sich nach Dolezalek für die Konstante K des Assoziationsgleichgewichtes

---

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie, *64*, 735 ff.

[2] Proc. Phys. Soc., *20*, 640.

$$K = \frac{\left(\nu - \frac{P_1 - p_1}{p_1}\right)\left(\frac{P_1 - p_1}{p_1} + 1\right)}{\left(2\,\frac{P_1 - p_1}{p_1} - \nu\right)^2}, \qquad 25)$$

wenn in der Mischung auf 1 Mol Benzol, beziehungsweise Stickstoff ν Mol Tetrachlorkohlenstoff, beziehungsweise Sauerstoff enthalten sind.

Für eine Temperatur von 49·99° ergibt sich K aus den Zawidzki'schen Messungen zu 0·207, d. h. auf 1 Mol einmolekularen Tetrachlorkohlenstoffes kommen bei dieser Temperatur 0·176 Teile Doppelmoleküle, d. h. Tetrachlorkohlenstoff ist zu zirka 15% assoziiert.

Mit Hilfe dieser Annahme gelang es Dolezalek in der Tat, beide Partialdruckkurven mit Hilfe der obigen Konstante in guter Übereinstimmung mit dem Experiment zu berechnen. Man darf jedoch diese Übereinstimmung nicht allzu sehr überschätzen, indem die von Dolezalek angewendete Formel für die Berechnung der Partialdrucke von Benzol

$$p_1 = P_1 \cdot \frac{4K(\nu+2)+\nu+1-\sqrt{\nu\{4K(\nu-2)+(\nu+1)+1\}+1}}{2K(\nu+2)^2}, \qquad 27)$$

beziehungsweise von Tetrachlorkohlenstoff

$$p_2 = P_2 \cdot \frac{1{\cdot}176}{2K(\nu+2)} \cdot \left[\sqrt{4K\nu(\nu+2)+(\nu+1)^2} - (\nu+1)\right]$$

ja nichts anderes als Näherungsausdrücke an die Margulesschen Lösungsfunktionen darstellen, in denen man mit genügender Annäherung an die experimentellen Daten eben mit einer Konstante auskommt.

Diese Formeln können also die Dampfdruckkurven gut wiedergeben unabhängig davon, ob der ermittelte Assoziationsgrad der einen Komponente in der Tat der Wirklichkeit entspricht. Und in der Tat zeigen die aus dem Verlauf der Dampfdruckkurven berechneten Assoziationsgrade sowohl von Tetrachlorkohlenstoff 1·15 als auch von Sauerstoff 1·25 keine befriedigende Übereinstimmung mit den auf Grund anderer Methoden ermittelten Assoziationsgraden.

So ergeben sich z. B. aus dem Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie die Assoziationsgrade in beiden Fällen niedriger, ja Tetrachlorkohlenstoff erscheint nahezu normal.

Nach Ramsay und Shields[1] ist der Assoziationsgrad von Tetrachlorkohlenstoff 1·01 (also fast normal), nach Baly und Donan[2] der des Sauerstoffes 1·17.

Wenngleich es in der Natur der Methode der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie liegt, daß die aus demselben berechneten Assoziationsgrade mit einem oft nicht unbedeutenden Fehler behaftet sind, so kann doch nicht behauptet werden, daß diese Fehler nach einer Seite liegen, d. h. die nach dieser Methode erschlossenen Assoziationsgrade fast immer größere Werte zeigen, als der Wirklichkeit entspricht. Es kann auch gerade das Gegenteil eintreten.

Gerade bei Sauerstoff ergibt sich bei Berechnung des Assoziationsgrades nach Tsakalotos[3] aus der Siedepunktskonstante E[4] der Assoziationsgrad des Sauerstoffes zu 1·00, aus der Walden'schen Formel[5] für das Molekulargewicht $M = \frac{0{\cdot}435\,T}{.a^2}\log T$ zu 1·02, d. h. der flüssige Sauerstoff verhält sich normal, während der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie auf Assoziation deutet, die aber immerhin kleiner ist, als sich aus den Dampfdruckkurven berechnet. Aus diesen Darlegungen geht ohne weiteres schon

---

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie, *12*, 464 (1893).

[2] Phil. Mag., *69*, 517 (1900).

[3] C. r. *114*, 1104, 1907.

[4] Aus der Siedepunktskonstante E berechnet sich das Molgewicht M nach der Formel

$$M = \frac{\varepsilon}{\dfrac{1}{475\,\dfrac{\log T}{\tau} - 0{\cdot}35}}.$$

E ergibt sich experimentell zu 2·9. Aus der van't Hoff'schen Formel berechnet sich für $E = \frac{0{\cdot}02\,T}{2} = 2{\cdot}8$.

[5] Zeitschr. f. phys. Chemie, *65*, 257 (1909).

hervor, daß auch bei Stoffen, die sich normal verhalten und keine Verbindungen liefern, positiver Verlauf der Dampfdruckkurven vorliegen kann, wie es ja auch eine Forderung der van Laar'schen Formeln ist.

Wenn aber Tetrachlorkohlenstoff und Sauerstoff zu so kleinen Beträgen assoziiert sind, daß bei den verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Assoziationsgrade der betreffenden reinen Stoffe die auf Assoziation deutenden Abweichungen von den betreffenden für normale Stoffe geltenden Regeln von der Fehlergrenze der betreffenden Messungen nicht viel abweichen, so ist es im Sinne unserer obigen Darlegung klar, daß wir nicht die gesamte positive Abweichung von der Dampfdruckkurve vom additiven Verhalten auf Kosten der Assoziation der einen Komponente setzen dürfen, sondern nur einen Teilbetrag derselben. Das heißt, wir dürfen im totalen Beeinflussungsfaktor α das Summenglied α_1 gegen α_2 nicht vernachlässigen. Am Beispiel des Systems:

Benzol-Tetrachlorkohlenstoff

sei dies erörtert.

Nach Tabelle 2 der VII. Mitteilung beträgt die Mischungswärme 21·6 cal pro Mol äquimolarer Mischung.[1]

Aus der Formel 1) dieser Mitteilung ergibt sich α zu

$$\alpha = \frac{21{\cdot}6 \,.\, 1{\cdot}077 \,.\, 1{\cdot}0385}{0{\cdot}25} = 96{\cdot}6 \text{ cal},$$

da $r = +0{\cdot}077$ beträgt, $= 4{\cdot}0$ Lt. Atm.

Würden sich die beiden Stoffe normal verhalten, so läßt sich der hypothetische Beeinflussungsfaktor zu $\alpha_1 = 1{\cdot}15$ Lt. Atm. (cf. Tabelle 2 der VII. Mitteilung) berechnen. Das sich auf chemische Reaktionen beziehende Teilglied α_2 des gesamten Beeinflussungsfaktors hätte den Wert von ungefähr 2·85. Aus dem Vergleich beider Werte von α_1 und α_2 können wir schon sehen, daß von der gesamten positiven Abweichung der

[1] Berechnet aus der von S. Young (Proc. Destill. Macmillan and Co, p. 39 bis 59 [1903]) angegebenen Temperatursteigerung bei Mischung äquimolarer Mengen unter Zugrundelegung des additiven Verhaltens der spezifischen Wärmen.

Dampfdruckkurve etwa der vierte Teil auch bei normalem Verhalten der normal sich verhaltenden Komponenten vorliegen dürfte und etwa drei Viertel der Abweichungen etwa auf Kosten einer chemischen Reaktion dem isothermen Zerfall assoziierter Komplexe der einen Komponente, i. e. Tetrachlorkohlenstoff zurückgeführt werden darf.

Der Schluß Dolezalek's auf Assoziation des Tetrachlorkohlenstoffes aus dem positiven Verlauf der Dampfdruckkurve erscheint also im besonderen Falle vollkommen gerechtfertigt, doch ist jedenfalls für den Assoziationsgrad des Tetrachlorkohlenstoffes und für dessen wahre Molbrüche in den Mischungen, wie sie von Dolezalek in dankenswerter Weise berechnet wurden, im Sinne obiger Darlegungen eine Korrektur anzubringen, durch die die Dolezalek'schen Werte auf etwa den $^3/_4$-sten Teil vermindert würden. Denn es sind die positiven Abweichungen, die auf Assoziation der einen Komponente zurückzuführen sind, nicht vom additiven Verlauf der Dampfdruckkurven zu zählen, sondern von einer positiven Dampfdruckkurve, die das System etwa zeigen würde, falls die Komponenten sich normal verhielten. Infolge des relativ hohen Wertes des Beeinflussungsfaktors $\alpha = 1{\cdot}15$ weicht diese hypothetische Kurve bereits merklich vom additiven Verhalten ab.

Berechnet man den hypothetischen Verlauf der Dampfdruckkurven für $\alpha_1 = 1{\cdot}15$ nach den Formeln 2), 3) und 4), so erhält man die in Tabelle 5 mitgeteilten Werte für die Partial-, beziehungsweise Totaldrucke.

Tabelle 5.

x Tetrachlorkohlenstoff	p_1 Benzol	p_2 Tetrachlorkohlenstoff	P additiv	P berechnet für $\alpha = 1{\cdot}15$	P beobachtet
	berechnet für $\alpha = 1{\cdot}15$				
0·25	201·5	78·5	277·8	280·0	285
0·50	135·4	154·9	287·4	290·3	299·0
0·75	68·5	230·8	297·3	299·3	306·5

In Fig. 4, in der Kurve I die experimentell von Zawidzki ermittelte Totaldruckkurve des Systems darstellt, stellt Kurve II den hypothetischen Verlauf der Totaldampfdruckkurve vor im Falle normalen Verhaltens normaler Komponenten für einen Beeinflussungsfaktor 1·15, entsprechend den Werten obiger Tabelle. II *a* würde streng additivem Verlauf der Dampfdruckkurve entsprechen.

Es wird also hier nicht der Druckunterschied der Kurven I und II *a*, sondern nur der der Kurven I und II auf die Assoziation der einen Komponente CCl_4 zurückzuführen sein. Natürlich ist auch die Kurve II mit einem Fehler behaftet, der darin

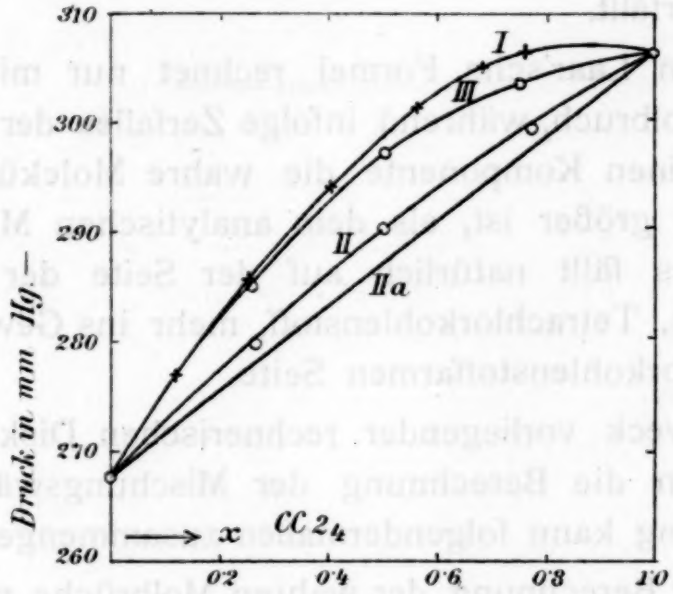


Fig. 4.

liegt, daß der der Kurve zugrunde gelegte Beeinflussungsfaktor 1·15 unter Annahme normalen Verhaltens normaler Komponenten berechnet ist, was aber nicht zutrifft, indem ja Tetrachlorkohlenstoff als assoziiert angesprochen werden muß. Dies macht sich auch darin bemerkbar, daß, wenn man die Totaldruckkurve nach den van Laar'schen Formeln 2) bis 4) berechnet, unter Einsetzung des gesamten Beeinflussungsfaktors 4·0, entsprechend der totalen Mischungswärme. Wie aus Tabelle 6 und der entsprechenden Kurve III in Fig. 4 ersichtlich, ist die Übereinstimmung der berechneten und der beobachteten Werte von P auf der tetrachlorkohlenstoffarmen Seite ganz vorzüglich, während auf der tetrachlorkohlenstoffreichen Seite die beobachteten Partialdrucke größer sind als die berechneten.

Tabelle 6.

α	p_1	p_2	P	P
	berechnet für $\alpha = 4 \cdot 0$			beobachtet
0·25	202·8	82·8	285·6	285·0
0·5	138·8	158·5	297·3	299·0
0·75	70·7	232·1	302·8	306·5

Es deutet dies eben darauf hin, daß Tetrachlorkohlenstoff gleichwohl assoziiert ist und in den binären Mischungen isotherm zerfällt.

Die van Laar'sche Formel rechnet nur mit dem analytischen Molbruch, während infolge Zerfalles der assoziierten Mole der einen Komponente die wahre Molekülzahl in den Mischungen größer ist, als dem analytischen Molbruch entspricht. Dies fällt natürlich auf der Seite der assoziierten Komponente, Tetrachlorkohlenstoff, mehr ins Gewicht als auf der tetrachlorkohlenstoffarmen Seite.

Der Zweck vorliegender rechnerischen Diskussionen im Anschluß an die Berechnung der Mischungswärme in der VII. Mitteilung kann folgendermaßen zusammengefaßt werden:

Bei der Berechnung der wahren Molbrüche nach der eleganten Dolezalek'schen Methode können wir in vielen Fällen, und zwar wenn die Mischungswärmen erhebliche Werte annehmen, den Beeinflussungsfaktor, der normalem Verhalten der Komponenten entspricht, vernachlässigen. Doch ist es zweckmäßig, sich über dessen Größe von vornherein Rechenschaft zu geben; denn in den Fällen, wo der Beeinflussungsfaktor, der normalem Verhalten normaler Komponenten entspricht, der gleichen Größenordnung wird, wie der totale, der gesamten Mischungswärme entsprechende Beeinflussungsfaktor, würde Vernachlässigung der ersteren nicht unerhebliche Fehler bei Berechnung der wahren Molbrüche aus den Dampfdruckkurven bedingen.

In solchen Fällen werden also zur Berechnung der wahren Molbrüche nach Dolezalek nicht die gesamten

Abweichungen vom additiven Verhalten heranzuziehen sein, sondern nur der Bruchteil derselben, der dem Unterschied der gemessenen und der unter Annahme normalen Verhaltens der Komponenten berechneten Dampfdrucke — die ihrerseits naturgemäß größer sein werden, als sich aus der einfachen Mischungsregel berechnen läßt — entspricht.

FEB 9 1920
UNIV. OF MICH.

Kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

37. Band, 7. und 8. Heft

(Ausgegeben am 30. August 1916)

Wien, 1916

Aus der kaiserlich-königlichen Hof- und Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder
k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler
Buchhändler der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

Inhalt

Seite

Kragen S., Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Cadmiums mit Pyridin 391

Grün A., Zur Kenntnis der komplexen Borate (experimentell bearbeitet mit H. Nossowitsch) 409

Wegscheider R., Über wässerige Ammoncarbonatlösungen und über Hydrolyse im allgemeinen 425

Wolchowe H., Triazole aus Dibenzamid, beziehungsweise Diparatoluylamid und Hydrazinsalzen 473

Schluck G., Verhalten von Tellur gegen Wasserstoffsuperoxyd 489

Skrabal A., Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Studien. Nr. 1. Die Größe der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit 495

— und **Gruber J.**, Zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen. Nr. 12. Die Kinetik der Jodatbildung aus Jod neben Trijodion . 535

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

Herzig J. und **Wenzel F.**, Über Tetra- und Pentamethylorcin. (II. Mitteilung.)

Herzig J. und **Wenzel F.**, Versuche zur Hydrolyse von Methyltertiärbutyl- und Dimethyltertiärbutyltriaminobenzol.

Kornfeld G., Ein Beitrag zur Frage der Überschreitungserscheinungen.

Zehenter J., Über Paraoxytolylsulfon.

Kremann R. und **Grasser G.**, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. VII. Mitteilung. (Mit 7 Textfiguren).

Kremann R. und **Csanyi W.**, Über den Einfluß von Substition in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. VIII. Mitteilung. (Mit 1 Textfigur).

Kremann R. und **Schniderschitsch N.**, Versuche über die Löslichkeit von Kohlensäure in Chlorophyllösungen. (Mit 10 Textfiguren.)

Kremann R. und **Grasser G.**, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. IX. Mitteilung. Die vergleichende Bestimmung der Dissoziationsgrade einiger additioneller Verbindungen im Schmelzfluß.

Meyer H. und **Hofmann A.**, Über Pyrokondensationen in der aromatischen Reihe.

Andreasch R., Über substituierte Rhodanine und einige ihrer Aldehydkondensationsprodukte (XIII. Mitteilung).

Stieger K. H., Zur Kenntnis der Rhodanine, Parabansäuren und verwandter Körper.

Eckert A., Über den Verlauf der Kalischmelze ungesättigter hoher Fettsäuren.

Eckert A. und **Pollak R.**, Über Reduktionen mittels Aluminiumpulver in konzentrierter schwefelsaurer Lösung.

Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Cadmiums mit Pyridin

Von

Siegfried Kragen

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. März 1916)

I. Untersuchungen über die Pyridin-Cadmiumfällung.

Die Eigenschaft des Pyridins, schwerlösliche Verbindungen mit Cadmium zu bilden, wurde schon in der analytischen Chemie zur Bestimmung des ersten[1] mit Vorteil verwendet. Umgekehrt läßt sich auf der Fällung des Cadmiums mit Pyridin auch eine quantitative Bestimmungsmethode dieses Elementes aufbauen.

Die dabei in Betracht kommende Verbindung ist das von Königs und Geigy[2] entdeckte und von J. Bing[3] und W. Lang[4] näher beschriebene Cadmiumpyridindoppelsalz $CdCl_2 . 2 C_5H_5N$, welches sich auf Zusatz von Pyridin aus einer neutralen Lösung von Cadmiumchlorid in weißen, seidenglänzenden Nadeln ausscheidet. Im kalten Wasser wenig löslich, löst es sich im siedenden Wasser unter teilweiser Zer-

1 Untersuchungen von Pyridinbasen. Amtl. Verord. u. Erl. Fr. *28*, Anh. 37; Fr. *59*, Anh. 20. H. Köhler, Die Industrie des Steinkohlenteers in Lunge-Berl. IV. Aufl., Bd. III, 1911, 393, 450. G. Malatesta und A. Germain, C. 1914, II, 952.

2 B. 1884, *17*, 594.

3 J. Bing, Über die Verbindungen des Pyridins mit Metallsalzen. Diss. Jena, 1884.

4 B. 1888, *21*, 1578.

setzung auf. In Alkohol ist es sehr schwer löslich und in Äther ist es praktisch als vollkommen unlöslich zu betrachten.

Die Löslichkeit dieses Salzes in Wasser, Alkohol, Äther und Pyridin und auch in einigen Gemischen dieser Lösungsmittel, nach der Methode von V. Meyer bestimmt,[1] führte zu folgenden Ergebnissen:

Tabelle 1.

Lösungsmittel	Temperatur	Gramm $CdCl_2.2C_5H_5N$ in 100 *g* Lösung	Lösungsmittel Gemisch von	Temperatur	Gramm $CdCl_2.2C_5H_5N$ in 100 *g* Lösung
Pyridin	22°	1·347	50% Wasser und 50% Alkohol	18°	0·2265
Wasser	20	0·2893			
Alkohol	18	0·0295	50% Wasser und 50% Alkohol	27	0·2343
Alkohol	25	0·0351			
Äther	27	0·0037	75% Alkohol und 25% Äther	28	0·0265
			50% Alkohol und 50% Äther	28	0·0171

Das angewandte Pyridin »Kahlbaum« war 99prozentig, vom Siedepunkt 114 bis 116°, der Alkohol war neutral, rein, vom spezifischen Gewicht 0·8134 bei 18° C. (95·5 bis 96%).

Das $CdCl_2.2C_5H_5N$ ist in niedriger Temperatur beständig, beim Erwärmen aber zersetzt es sich; seine Zersetzlichkeit steigt mit der Temperatur, bei 115 bis 120° verläuft sie in 3 bis 4 Stunden. Dabei spaltet das Salz 1 Molekül Pyridin glatt ab und geht quantitativ in das Monopyridincadmiumchlorid $CdCl_2.C_5H_5N$ im Sinne der Formel

$$CdCl_2Py_2 \rightarrow CdCl_2Py + Py$$

über, was aus folgender Analyse zu ersehen ist.

---

[1] V. Rotmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. 1907, 21 ff.

Ein vollkommen reines Cadmiumchloriddipyridin, dessen Molekulargewicht durch Bestimmen des Cd als Sulfat zu 341·2 (berechnet 341·42) ermittelt wurde, verminderte beim Trocknen bis zur Gewichtskonstanz sein Molekulargewicht genau um 78·93 (Molekulargewicht des Pyridins 79·05) und ging in eine Verbindung mit dem Molekulargewicht 262·27 über (Molekulargewicht des $CdCl_2 . C_5H_5N$ 262·37).

Das gebildete Monopyridincadmiumchlorid ist sehr beständig und ändert sogar bei längerem Trocknen bei 130° bis 140° seine Zusammensetzung nicht.

Die Fähigkeit, mit Pyridin schwerlösliche Salze zu bilden, ist nur dem Cadmiumchlorid, nicht aber dem Sulfat oder Nitrat eigen, will man daher aus Lösungen dieser letzten Salze Cadmium ausfällen, so muß man zunächst eine äquivalente Menge Alkalichlorid zusetzen. Die Anwesenheit der Chloride, hauptsächlich des Natriumchlorids, begünstigt zugleich die Genauigkeit der Fällung; auch das Lösungsmittel, die Temperatur, die Fällungszeit und die Menge des Fällungsmittels beeinflussen die Ausscheidung des Niederschlages.

In dieser Hinsicht wurde festgestellt, daß aus einer wässerigen Cadmiumchloridlösung bei Zusatz von Pyridin das Cadmium desto vollständiger ausfällt, je konzentrierter die Lösung ist. Bei der quantitativen Bestimmung ist es am besten, mit einer einprozentigen (auf Cd berechnet) = zirka $^1/_{10}$ norm. Lösung zu arbeiten.

Aus stärker konzentrierten Lösungen scheidet sich — namentlich in der Kälte — das Dipyridincadmiumchlorid als ein feines, ziemlich schwer filtrierbares Pulver aus.

Aus verdünnteren Lösungen ist die Fällung mit Pyridin nicht vollständig und die Filtrate erhalten immer noch etwas Cadmium. Dies ist aus nachfolgender Tabelle 2 deutlich zu ersehen.

Durch Zusatz der Alkalisalze kann man aber bewirken, daß sogar aus verdünnten Lösungen das Cadmium mit Pyridin vollständig ausfällt. So zeigte es sich, daß, falls man die Lösung mit NaCl sättigt und in der Wärme das Cd-Pyridinsalz ausscheidet, das Filtrat vollkommen cadmiumfrei ist, wenn auch die Konzentration nur 0·2% Cd beträgt (Tabelle 3).

Tabelle 2.

Fällung Nr.	Angewandte Menge Cd in Gramm	Konzentration der Lösung Gramm Cd in 100 *g* Lösung	Ausgefällt als $CdCl_2Py_2$. Berechnet in Gramm Cd	Cd blieb im Filtrate		Gefällt
				in Gramm	in Prozent	
1	0·1096	0·2%	—	0·0030	2·74%	in der Wärme
2	0·1096	0·2	—	0·0030	2·83	»
3	0·0966	0·2	0·0950	0·0028	2·90	»
4	0·0966	0·2	0·0922	0·0045	4·65	in der Kälte
5	0·0966	0·3	0·0946	0·0013	1·34	in der Wärme
6	0·0966	0·3	0·0962	0·0005	0·52	aus alkoh. Lösung
7	0·0966	0·4	0·0961	0·0000	0·00	in der Kälte
8	0·0966	0·4	0·0959	0·0000	0·00	in der Wärme
9	0·1933	0·4	0·1923	0·0014	0·72	in der Kälte
10	0·2416	0·4	0·2382	0·0033	1·36	»
11	0·2416	0·4	0·2399	0·0016	0·66	in der Wärme
12	0·1096	0·8	0·1092	0·0000	0·00	»
13	0·0966	0·8	0·0971	0·0000	0·00	»
14	0·1933	0·8	0·1934	0·0000	0·00	»
15	0·2416	0·8	0·2405	0·0000	0·00	»

Tabelle 3.

Fällung Nr.	Verwendet Gramm Cd	Konzentration Gramm Cd in 100 cm^3 Lösung	Gefunden Cd in Gramm (gefällt als $CdCl_2Py_2$)	Filtrat	Bemerkung
16	0·0966	0·2%	0·0961	Cd-frei	Mit NaCl gesättigt und in der Wärme gefällt
17	0·0966	0·2	0·0961		
18	0·0966	0·4	0·0967		
19	0·1933	0·4	0·1933		
20	0·1933	1·0	0·1930		

Der Einfluß der Temperatur ist bei den konzentrierteren (über 1% Cd) Lösungen nicht sichtbar, da die Fällung auch ohnedies vollständig ist; mit der Verdünnung aber zeigt sich die Wirkung der Wärme viel deutlicher. Die im Filtrat zurückbleibenden Cd-Mengen sind bei einer kalten Fällung größer als bei der Fällung in der Wärme. So blieben bei der Fällung Nr. 10, die in der Kälte ausgeführt wurde, 0·0033 *g* Cd ungefällt, während bei der Fällung Nr. 11, die sich von jener nur durch die Fällungstemperatur unterschied, im Filtrat nicht mehr als 0·0016 *g* Cd nachgewiesen werden konnte. Derselbe Fall war auch bei der Analyse Nr. 3 und 4. Die Fällung Nr. 3 geschah in der Wärme, die Fällung Nr. 4 in der Kälte, im ersten Filtrat wurde 0·0028 *g* Cd, im zweiten 0·0045 *g* Cd gefunden.

Eine ganz ähnliche Wirkung zeigt auch der Alkohol, der das Cadmiumpyridinsalz viel schwerer als das Wasser auflöst, weswegen auch seine Anwesenheit eine vollständigere Fällung des Cadmiums verursacht. Unter anderem geht das aus den Analysen Nr. 5 und 6 hervor; das Filtrat der wässerigen Fällung Nr. 5 enthielt 0·0013 *g* Cd, das Filtrat der alkoholischen Nr. 6, unter sonst denselben Verhältnissen, nur 0·0005 *g* Cd. Auch in vielen anderen Proben wurde ein gleicher Einfluß des Alkohols festgestellt.

Was den Einfluß des Pyridins betrifft, worin der $CdCl_2Py_2$-Niederschlag verhältnismäßig am leichtesten löslich ist, so hat es sich ergeben, daß sogar ein großer Überschuß nicht schadet, wenn das absolute Quantum Pyridin und daher auch seine Konzentration in der Lösung gering ist (Tabelle 4).

Der Zusatz von 10 bis 15% NaCl ist dabei eine notwendige Bedingung, da sonst das $CdCl_2Py_2$ in beträchtlichen Mengen in Lösung geht. So wurde in der Analyse Nr. 28 bei Verwendung von 0·0966 *g* Cd und Zusatz von 0·32 *g* NH_4Cl nach der Fällung mit Pyridin (seine Konzentration, auf 100 cm^3 der gefällten Lösung berechnet, war 50%) im Filtrat 0·0096 *g* Cd (zirka 10%) nachgewiesen. Dagegen blieben in der Analyse Nr. 29 beim Verwenden von 0·2152 *g* Cd in 20 cm^3 Lösung und bei Zusatz von 20 cm^3 einer gesättigten Kochsalzlösung nach dem Fällen mit 15 cm^3 Pyridin im Filtrat nur 0·0052 *g* Cd = 2·4%.

Tabelle 4.

Fällung Nr.	Angewendet Cd in Gramm	Konzentration des Pyridins in 100 *g* Lösung	Erhalten Cd in Gramm (gefällt als $CdCl_2Py_2$)	Im Filtrate Cd in Prozent	Konzentration der NaCl-Lösung	Gefällt
21	0·2152	5	0·2143	0·00%	10%	in der Wärme
22	0·2152	10	0·2153	0·00	15	
23	0·0966	15	0·0967	0·00	15	
24	0·2152	15	0·2143	0·00	15	
25	0·0966	20	0·0969	unbestimmbare Spuren	15	
26	0·2152	25	0·2150	0·32%	12·5	
27	0·0966	33	0·0957	1·47	10	

Die Geschwindigkeit, mit der sich das $CdCl_2Py_2$ ausscheidet, hängt von der Konzentration und der Temperatur der Lösung ab. Aus einer kalten und konzentrierten Lösung fällt der Niederschlag momentan aus, aus einer warmen beginnt die Ausscheidung je nach der Verdünnung erst nach einigen Sekunden oder Minuten. Jedenfalls kann die Fällung erst nach längerer Zeit als beendet betrachtet werden, meistens werden dazu 16 bis 20 Stunden ausreichen.

II. Gewichtsanalytische Methode.

Auf Grund dieser Versuche ergab sich schließlich folgende Arbeitsweise als am besten zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Cadmiums mit Pyridin geeignet:

Liegt eine saure oder alkalische Cadmiumsalzlösung vor, so wird sie zuerst mit Lauge, eventuell Salzsäure neutralisiert, auf eine Konzentration von 1 bis 5% Cd gebracht, mit 1 bis 5 cm^3 einer gesättigten Natrium- oder Ammoniumchloridlösung versetzt, mit zirka $^1/_2$ Vol. Alkohol gemengt und nach Erwärmen mit 1 bis 2·5 cm^3 Pyridin gefällt. Man kann die Fällung auch mit 20 bis 25 cm^3 einer 10prozentigen alkoholischen Pyridinlösung ohne vorherigen Zusatz von Alkohol oder auch gar aus einer wässerigen Lösung mit reinem Pyridin ausführen,

doch begünstigt die Anwesenheit des Alkohols die Ausscheidung und die weitere Behandlung des Niederschlages. Der Niederschlag fällt je nach der Verdünnung und Temperatur rascher oder langsamer in schönen, feinen, seidenglänzenden Nadeln aus; nach 24 Stunden ist die Fällung immer vollständig.

Die ausgeschiedene Verbindung wird auf ein gewogenes Filter gebracht, wobei das Filtrat selbst als Waschflüssigkeit zu benützen ist, und nachdem der ganze Niederschlag sich auf dem Filter befindet, wird er zuerst mit einer 75prozentigen und dann mit einer 50prozentigen Alkohol-Äthermischung bis zum Schwinden der NaCl-, eventuell NH_4Cl-Reaktion gewaschen. Zum vollständigen Auswaschen werden meistens 100 bis 150 cm^3 des Alkoholgemisches genügen. Zum Schluß wird mit einigen Tropfen Äther nachgespült, der Äther mit der Pumpe abgesaugt, der Niederschlag durch 3 bis 5 Stunden bis zur Gewichtskonstanz bei 110 bis 120° getrocknet und als Monopyridincadmiumchlorid $CdCl_2 . C_5H_5N$ gewogen. 1 g der gewogenen Substanz entspricht 0·4284 g Cd.

Laut dieser Methode wurden nachstehende Beleganalysen ausgeführt:

Tabelle 5.

Fällung Nr.	Verwendet Cd in Gramm	Erhalten Cd in Gramm (gewogen als $CdCl_2Py_2$)	In der Waschflasche gefunden Cd in Gramm (gef. als Cd S)	Gefällt	Lösungsmittel
30	0·1326	0·1298	0·0009	in der Kälte	Wasser
31	0·1326	0·1326	0·0005	»	$^1/_2$ Alk. + $^1/_2 H_2O$
32	0·1326	0·1318	0·0014	in der Wärme	Wasser
33	0·1326	0·1330	0·0004	»	$^1/_2$ Alk. + $^1/_2 H_2O$
34	0·1096	0·1086	0·0011	in der Kälte	»
35	0·1096	0·1080	0·0018	»	Wasser
36	0·1096	0·1096	0·0005	in der Wärme	$^1/_2$ Alk. + $^1/_2 H_2O$
37	0·1096	0·1089	0·0009	»	Wasser
38	0·1096	0·1101	0·0002	»	$^1/_2$ Alk. + $^1/_2 H_2O$

Fällung Nr.	Verwendet Cd in Gramm	Erhalten Cd in Gramm (gewogen als $CdCl_2Py_2$)	In der Waschflasche gefunden Cd in Gramm (gef. als CdS)	Gefällt	Lösungsmittel
39	0·1096	0·1097	0·00054	in der Kälte	Wasser
40	0·1096	0·1088	0·0003	»	»
41	0·1096	0·1091	nichts	»	$^1/_2$ Alk.+$^1/_2H_2O$
42	0·1096	0·1094	0·0004	»	Wasser
43	0·1096	0·1092	0·0010	in der Wärme	»
44	0·1096	0·1090	0·0007	»	$^3/_2$ Alk.+$^1/_2H_2O$
45	0·1096	0·1092	0·0003	»	Wasser
46	0·1096	0·1092	0·0006	»	$^1/_2$ Alk.+$^1/_2H_2O$

Wie aus dieser Zusammenstellung zu ersehen ist, gibt diese Methode bei genauer Arbeitsweise ziemlich gute Resultate. Der einzige störende Umstand liegt darin, daß die Waschfiltrate immer etwas Cadmium enthalten. In den obigen Versuchen schwankten seine Mengen von 0·0002 (Nr. 38) bis 0·0018 (Nr. 35) und betrugen durchschnittlich 0·00064 *g* Cd. Um aber obigen Einfluß gänzlich auszuschalten und auch die Bestimmung selbst rascher ausführen zu können, wurde versucht, eine maßanalytische Methode auszuarbeiten.

III. Maßanalytische Methode.

Für die maßanalytische Bestimmungsmethode wurden die basischen Eigenschaften des Pyridins in Betracht genommen; das Pyridin ist aber eine schwache Base, die Titration mit gewöhnlichen Indikatoren erwies sich daher als unbrauchbar. Es wurden der Reihe nach Methylorange, Kongorot,[1] Cochenille und Karminsäure, Jodeosin,[2] Lackmus[3] und Ferrirhodanid[4] ausprobiert, leider geben sie mehr oder weniger unrichtige

[1] G. Lambris, Z. a. Ch., 1913, *81*, 31. Amtl. Verordn. u. Erl. Fr. 1910, *49*, Anh. 22.

[2] Brück, Diss. Gießen, 1903. — F. Glaser, Indikatoren, 1901, 44.

[3] O. Baeßler, Journ. Gasbel., 1912, *55*, 905.

[4] A. Bayer, Fr. 1913, *52*, 782.

Resultate. Noch die besten Ergebnisse wurden mit dem Methylorange erzielt, welches Lang[1] zuerst zur Pyridintitration eingeführt und später J. D. Pennock und Morton,[2] G. Pinchbeck,[3] A. C. Houghton[4] in der technischen und J. Schroeder[5] und letztens Weinland und Beck[6] in der wissenschaftlichen Analyse angewandt haben. Alle stehen aber der Sicherheit und Genauigkeit nach weit hinter dem von J. Millbauer und V. Stanêk[7] vorgeschlagenen Patentblau-Indikator (Patentblau V. N. Superfein), das eine vollkommen genügende Empfindlichkeit nicht nur gegen das freie, sondern auch gegen das in Salzen gebundene Pyridin aufweist.

Die Titration des Pyridins mit Patentblau gestaltet sich sehr einfach und wird auf diese Weise ausgeführt, daß eine gewogene Menge Pyridin in Wasser gelöst, mit NaCl kryst. gesättigt und mit 2 Tropfen einer einprozentigen wässerigen Patentblaulösung versetzt wird. Die Lösung wird mit $^1/_{10}$norm. Säure neutralisiert; es empfiehlt sich jedoch, noch einen kleinen Überschuß zuzusetzen und denselben mit $^1/_{10}$norm. Lauge zurückzutitrieren. Der Überschuß der Säure verursacht eine gelbgrüne Färbung der Flüssigkeit, die Farbe schwindet aber bei der Neutralisation und geht plötzlich in eine himmelblaue über. Eine Lösung von 2 Tropfen Patentblau in destilliertem Wasser kann als Vergleichsflüssigkeit dienen. Der Umschlag ist scharf, bei nicht zu verdünnten Lösungen genügt schon 1 Tropfen Überschuß, um den Farbenwechsel am deutlichsten zu bewirken.

Ein Zusatz von Äther, wie dies in den Versuchen Millbauer-Stanêk's der Fall war, ist unnötig, die Sättigung mit NaCl dagegen notwendig und sie muß während der Titration beibehalten werden, da sonst der Übergangspunkt verschwommen wird. 1 cm^3 $^1/_{10}$norm. Säure entspricht 0·007905 g Pyridin.

---

[1] B. 1888, *21*, 1578.
[2] C. 1902, I, 1180.
[3] C. 1909, I, 1108.
[4] Fr. 1911, 50, 390.
[5] Z. a. Ch., 1905, *44*, 1.
[6] Z. a. Ch., 1913, *80*, 428.
[7] Fr. 1904, *43*, 215.

Aber nicht nur das Pyridin, sondern auch seine Salze können maßanalytisch bestimmt werden. Zu Probeanalysen wurde reines Dipyridincadmiumchlorid (Cd als $CdSO_4$ bestimmt $= 32 \cdot 88\%$, $CdCl_2 . Py_2$ berechnet $32 \cdot 92\%$ Cd) benutzt, das auf Grund der Gleichung

$$CdCl_2 . 2C_5H_5N + 2HCl = CdCl_2 + 2C_5H_5N . HCl$$

durch die Säure gelöst und das Pyridin unter Bildung eines salzsauren Salzes neutralisiert wird. Da 1 Mol des Cadmiumsalzes 2 Molen HCl äquivalent ist, so entspricht 1 cm^3 $^1/_{10}$norm. HCl $0 \cdot 00562\,g$ Cd.

Die Bestimmung wird im allgemeinen so wie die des freien Pyridins ausgeführt, indem man das Pyridincadmiumsalz in $^1/_{10}$norm. HCl auflöst, die Lösung mit krystallinischem Natriumchlorid sättigt, einige Tropfen der Patentblaulösung zufügt und die Säure mit $^1/_{10}$norm. KOH zurücktitriert. Der Übergang ist auch in diesem Falle scharf und der Umschlag in die rein blaue Farbe wird durch einen Überschuß von $0 \cdot 1\,cm^3$ der $^1/_{10}$norm. Lauge verursacht.

Die auf Grund dieses Verfahrens erhaltenen Analysenzahlen, die der Anschaulichkeit halber unten in Tabelle 7 zusammengestellt sind, liefern einen Beweis, daß mit Hilfe der maßanalytischen Methode vollkommen richtige Bestimmungsresultate zu erzielen sind. Weder das Titrieren mit Methylorange als Indikator noch andere Bestimmungsmethoden des Pyridins liefern so genaue Werte wie diese.

Tabelle 6.

I. Maßanalytische Pyridinbestimmung.

Freies Pyridin Kahlbaum »gereinigt«		
Verwendet Pyridin	Gefunden Pyridin	Reines C_5H_5N
in Gramm		in Prozent
0·3519	0·3483	98·97
0·3138	0·3111	99·12
0·3207	0·3175	98·99

II. Maßanalytische Bestimmung des Cadmiums in $CdCl_2Py_2$ durch Titration des Pyridins.

Analyse Nr.	Verwendet $CdCl_2Py_2$ in Gramm	Gefunden	Berechnet	Differenz	Gefunden	Berechnet
		Cd in Gramm			Cd in Prozent	
1	0·4794	0·1581	0·1578	+0·0003	32·97	32·92
2	0·4948	0·1636	0·1629	+0·0007	33·05	32·92
3	0·2210	0·0731	0·0728	+0·0003	33·08	32·92
4	0·2775	0·0902	0·0913	−0·0011	32·49	32·92
5	0·4058	0·1332	0·1336	−0·0004	32·82	32·92

Will man auf gleiche Art das Cadmium aus seinen Lösungen bestimmen, so verfährt man folgendermaßen:

In einer neutralen Cadmiumsalzlösung wird 10 bis 20 cm^3 einer gesättigten Natriumchloridlösung zugesetzt, nicht mehr als $^1/_4$ Vol. Alkohol zugefügt und nach Erwärmen das Cadmium mit 1 bis 2 cm^3 Pyridin gefällt. Das ausgeschiedene Doppelsalz wird nach 24 Stunden auf ein trockenes Filter gebracht und nach Absaugen des Filtrats mit reinem, neutralem und wasserfreiem Äther vom Pyridin befreit, wozu zirka 75 bis 100 cm^3 erforderlich sind. Es genügt, so lange zu waschen, bis 10 cm^3 Äther, mit Wasser ausgeschüttelt und bei Anwesenheit von Methylorange mit einem Tropfen $^1/_{10}$norm. Salzsäure versetzt, keine Gelbfärbung mehr verursachen.

Der Äther wird abgesaugt, der Niederschlag mit $^1/_{10}$norm. Salzsäure auf dem Filter gelöst, die Säure mit Wasser nachgespült und ihr Überschuß mit $^1/_{10}$norm. Lauge nach Sättigung der Lösung mit NaCl kryst. bei Anwesenheit von einigen Tropfen des Patentblau-Indikators zurücktitriert.

Auf diese Weise läßt sich die Cadmiumbestimmung in 20 bis 30 Minuten ausführen, denn die Behandlung des ausgeschiedenen Niederschlages, wie das Filtrieren, Waschen mit Äther und Titrieren geht sehr leicht und rasch vor sich.

Das ätherische Filtrat ist cadmiumfrei. Die Fällung aus einer alkoholischen Lösung muß vorsichtig ausgeführt werden: nach den neueren Untersuchungen von G. Malatesta und

A. Germain[1] bewirkt der Alkohol eine Zersetzung des Dipyridincadmiumchlorids in das Monopyridincadmiumchlorid und freies Pyridin. Mit der Konzentration des Alkohols verschiebt sich das Gleichgewicht in der Gleichung

$$CdCl_2.(C_5H_5N)_2 \rightleftarrows CdCl_2.C_5H_5N + C_5H_5N$$

in der Richtung nach rechts. Bis zu zirka 30 Volumprozent Alkohol fällt nur fast reines $CdCl_2.2C_5H_5N$ aus, von diesem Punkt an bis zu 50% Alkohol bestehen beide Verbindungen nebeneinander; ihr prozentuelles Verhältnis hängt dabei nicht nur von der Konzentration, sondern auch wahrscheinlich von der Temperatur der Lösung in hohem Maße ab. Von zirka 70 Volumprozent Alkohol an ist in der Lösung nur wenig und bei 95 Volumprozent fast gar kein Dipyridincadmiumchlorid mehr vorhanden. Aus einer Lösung von Cadmiumchlorid in starkem (über 95%) Alkohol scheidet sich also mit Pyridin nur das Monopyridincadmiumchlorid aus.

Tabelle 7.

Fällung Nr.	Cadmium im Niederschlage in Gramm	Gefunden Cd in Gramm	Differenz Cd in Gramm	Verwendet Kubikzentimeter $^1/_{10}$ norm. HCl
1	0·0938	0·0950	+0·0012	16·90
2	0·0921	0·0922	+0·00017	16·40
3	0·0966	0·0956	—0·0010	16·99
4	0·1931	0·1930	—0·0001	34·34
5	0·1933	0·1941	+0·0008	34·53
6	0·0966	0·0961	—0·0005	17·10
7	0·2152	0·2150	—0·0002	38·25
8	0·0966	0·0964	—0·0002	17·16
9	0·2416	0·2407	—0·0009	42·85
10	0·2152	0·2151	—0·0001	38·27

Während bei der gewichtsanalytischen Fällung die Fällungsform der Cd-Pyridinverbindung ohne Belang ist, da beim Trocknen immer das $CdCl_2.C_5H_5N$ entsteht, so muß bei dem

[1] Boll. chim. farm., 1914, *53*, 225.

maßanalytischen Verfahren darauf geachtet werden, daß das Dipyridinsalz erhalten wird, was am besten nach der oben mitgeteilten Arbeitsweise zu erreichen ist. Sollte jedoch die Fällung aus einer absolut-alkoholischen Lösung ausgeführt werden, so müßte man nach der soeben besprochenen Arbeit berücksichtigen, daß der entstandene Niederschlag nur die Hälfte des Pyridins enthält, daß also 1 cm^3 der verbrauchten $^1/_{10}$norm. Säure 0·00124 g Cd entspricht.

Nach der maßanalytischen Methode wurde das Cadmium bei vorstehenden Analysen bestimmt (Tabelle 8). Ihre Ergebnisse beweisen die Brauchbarkeit der Methode.

IV. Trennung des Cadmiums von Kupfer mit Pyridin.

Die Möglichkeit einer Trennung des Cadmiums von Kupfer mit Pyridin liegt in der Eigenschaft des Kupferchloridpyridins, sich in einem Überschuß des Fällungsmittels vollständig aufzulösen, während sich gleichzeitig das Cadmium als krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Dabei ist aber folgendes zu beachten:

Aus einer wässerigen Kupfersulfatlösung wird durch geringe Mengen Pyridin ein flockiger, blaßgrüner Niederschlag ausgefällt, der sich bei Zusatz von mehr Wasser nicht auflöst. Dagegen bewirkt ein Überschuß des Pyridins seine momentane Auflösung mit tiefblauer Farbe unter Bildung von komplexen Salzen, analog wie dies bei der Kupfer-Ammoniakfällung geschieht.

Aus einer Kupferchloridlösung scheidet sich zuerst das Dipyridinkupferchlorid $CuCl_2(C_5H_5N)_2$ aus, das sich auch im Überschuß von Pyridin auflöst. Dieses Salz ist jedoch schwerer löslich als das entsprechende Sulfat, denn setzt man zu einer dunkelblau gefärbten komplexen $CuSO_4$-Pyridinlösung Kochsalz zu, so scheidet sich das $CuCl_2Py_2$ aus, während in diesen Verhältnissen das Sulfat durch Pyridin gelöst wird. Es muß erst ein größerer Überschuß von Pyridin angewendet werden, um das Chlorid in Lösung zu bringen; ein weiterer Zusatz von NaCl zu einer solchen, mit genügend Pyridin versetzten Lösung bewirkt anfangs keine Fällung mehr. Wird die Lösung aber sehr konzentriert und mit NaCl gesättigt, so fällt wieder

der flockige Cu-Niederschlag aus, der nur durch gleichzeitiges Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Pyridin nochmals aufgelöst werden kann.

Beim längeren Stehen oder rascher durch Erwärmen auf 80 bis 100° werden die Kupferpyridinsalzlösungen unter Pyridinverlust zersetzt. Es entsteht ein grünlichblauer, pulveriger Niederschlag eines basischen Cu-Salzes, dessen Zusammensetzung nach Lang[1] $CuCl_2.3CuO+nH_2O$ sein soll. Auch dieses basische Salz löst sich in Pyridin mit tiefblauer Farbe auf, denn die Reaktion ist nach der Gleichung

$$CuCl_2.2C_5H_5N+H_2O \rightleftarrows CuClOH+C_5H_5N.HCl+C_5H_5N$$

umkehrbar; wird also im vorhinein eine genügende Menge Pyridin zugegeben, so bleibt das Kupfer vollständig in Lösung. Der Zersetzungsgrad der Kupferpyridindoppelsalze ist vom Pyridingehalt der Lösung abhängig und bleibt zu ihm in umgekehrtem Verhältnis.

Will man das Cu-Salz in Lösung lassen und die Möglichkeit jeglicher Abscheidung gänzlich ausschließen, so ist es nötig, ziemlich viel Pyridin, wenigstens fünf- bis sechsmal mehr als es der Äquivalentformel entspricht, zuzusetzen. In diesem Falle kann auch der Natriumgehalt bis zu 15 bis 20% vergrößert werden, ohne eine Fällung des Kupfers zu verursachen. Auch Alkohol kann zugefügt werden, obwohl er sonst die Löslichkeit des Doppelsalzes vermindert und die Zersetzbarkeit der Lösung, hauptsächlich in der Siedehitze, begünstigt.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfer und Cadmium scheiden sich zunächst Salze beider Metalle mit Pyridin aus, in dessen Überschuß löst sich aber das Kupfer auf. Falls Kupfer- und Cadmiumsulfate vorliegen, kann man auch zuerst das Pyridin im Überschuß und erst dann eine gesättigte NaCl-Lösung zusetzen; dabei tritt nur eine Fällung des Cadmiums, nicht aber des Kupfers ein.

Dieses Verhalten der beiden Elemente zu Pyridin kann in erster Reihe mit Vorteil in der qualitativen Analyse ange-

---

[1] B. 1888, *21*, 1578.

wendet werden. Hat man bei dem gewöhnlichen Analysengang die Sulfide von Kupfer und Cadmium beisammen, so löst man sie in HCl auf, neutralisiert mit Lauge, versetzt in der Kälte mit gleichem Volumen einer gesättigten Kochsalzlösung und fügt einige Tropfen Pyridin zu. Es bildet sich sofort ein feiner, weißer Niederschlag von $CdCl_2Py_2$, während das Kupfer durch die tiefblaue Farbe der Lösung charakterisiert ist. Hat sich das Kupfer als flockiger, amorpher, grünlicher Niederschlag ausgeschieden und bleibt die Flüssigkeit blaß gefärbt, so fügt man noch etwas Pyridin zu, wodurch die vollständige Auflösung des Kupfers mit tiefblauer Farbe bewirkt und nur das Cadmiumsalz im Niederschlag gelassen wird.

Diese Methode verdient gegenüber dem Cyankaliverfahren den Vorzug, nicht nur wegen der Einfachheit und Ungiftigkeit, sondern auch wegen der viel größeren Empfindlichkeit und Genauigkeit. Dies zeigten folgende Versuche:

Zu je 5 cm^3 einer $CuCl_2$-Lösung, die mit konzentrierter NaCl-Lösung und mit einem Überschuß von Pyridin versetzt wurde, wurden in der Kälte der Reihe nach 10, 5·0, 3·0 und 1.0 cm^3 einer Cd-Lösung zugesetzt, die im Liter 0·2152 g Cd enthielt. Es wurden sodann zehnmal kleinere Mengen angewandt und 1·0, 0·8, 0·5, 0·3 und 0·1 cm^3 derselben Lösung zugegeben. Die Lösungen enthielten somit:

Tabelle 8.

Probe Nr.	Volumen der Lösung Kubikzentimeter	Cd-Gehalt in Gramm	Konzentration	
			in 1 cm^3 Lösung waren enthalten Gramm Cd	1 g Cd war gelöst in Kubikzentimeter
1	15	0·00215	$1·43.10^{-4}$	zirka 7000
2	10	0·00107	$1·07.10^{-4}$	» 9300
3	8	0·00064	$0·81.10^{-4}$	» 12400
4	6	0·00021	$0·36.10^{-4}$	» 28000
5	5·8	0·00017	$2·97.10^{-5}$	» 33700
6	5·5	0·00010	$1·96\ 10^{-5}$	» 51000
7	5·3	0·00006	$1·22.10^{-5}$	» 82100
8	5·1	0·00002	$0·42.10^{-5}$	» 237000

Momentan schieden sich krystallinische Niederschläge von großem Volumen aus, die sich leicht dekantieren und filtieren ließen. Auch bei den verdünnten Lösungen trat die Fällung eines weißen, seidenglänzenden Niederschlages ein, der bei 0·06 *mg* sofort und selbst bei 0·02 *g* Cd schon in einigen Minuten nach dem Absitzen deutlich wahrnehmbar war.

Dasselbe war natürlich zu beobachten, als man das Cadmium allein ohne Kupfer aus einer gesättigten NaCl-Lösung fällte. Es war interessant, die Empfindlichkeit dieser Pyridinmethode mit der üblichen Schwefelwasserstoffällung zu vergleichen. Es ergab sich, daß, falls man in einer konzentrierten Kochsalzlösung arbeitet, die Fällung mit Pyridin vorteilhafter ist. Sättigte man 5 cm^3 der konzentrierten NaCl-Lösung, die der Reihe nach 1·0, 0·8, 0·5, 0·3 und 0·1 cm^3 der Cadmiumlösung enthielten, mit Schwefelwasserstoffgas, so schied sich ein deutlicher Niederschlag nur bei Anwesenheit von 1·0 und 0·8 cm^3 = 0·21, beziehungsweise 0·17 *mg* Cd aus, während bei 0·5 und 0·3 cm^3 Cd-Lösung nur eine Gelbfärbung und bei 0·1 cm^3 eine ganz schwache Gelbschimmerung eintrat. Dabei bleibt die Fällung aus einer sauren Lösung, wie es schon Cushman[1] beobachtet hat, völlig aus; fügt man auch zu einer neutralen NaCl-Lösung, aus der das Cd gefällt wurde, 1 Tropfen Säure zu, so löst sich das Cadmiumsulfid wieder auf. Es ist daher ratsamer, das Cadmium aus Lösungen, die große Mengen der Alkalichloride enthalten, immer als Pyridindoppelsalz auszuscheiden, anstatt mit H_2S zu fällen.

Auf Grund dieser Vorversuche kann man schließen, daß bei Einhalten der entsprechenden Bedingungen eine quantitative Trennung von Kupfer und Cadmium möglich wäre. In Hinsicht darauf wurde auch folgendermaßen verfahren.

Ein Gemisch der Kupfer- und Cadmiumsalze wurde mit einigen Kubikzentimetern einer NH_4Cl- oder NaCl-Lösung versetzt und in der Wärme mit 3 bis 4 cm^3 Pyridin gefällt. Nach 24 Stunden wurde das gebildete Cd-Salz abfiltriert, der Niederschlag konnte aber von der anhaftenden Kupferlösung

---

[1] Fr. 1895, *34*, 368.

nicht befreit werden. Das Waschen des Cadmiumpyridinsalzes mit reinem Wasser ist wegen seiner Löslichkeit ausgeschlossen und auch Alkohol kann in größeren Mengen eine Auflösung des $CdCl_2Py_2$ bewirken. Äther löst zwar das Cd-Salz nicht auf, aber auch das Cu-Salz ist darin unlöslich; es kann im Gegenteil eine Alkohol-Äthermischung unter Umständen eine Ausscheidung des Kupfersalzes auf dem Filter verursachen. Da auch andere Lösungsmittel sich nicht verwenden ließen, so mußte der kupferhaltige Niederschlag in etwas HCl aufgelöst und nach Neutralisieren und Zusatz von Alkalichlorid noch einmal gefällt werden. Nach 24 Stunden abfiltriert, enthält der Niederschlag jetzt nur Spuren von Cu, welche man mit möglichst wenig absolutem Alkohol (2 bis 4 cm^3) nachwäscht, das Pyridin mit Äther entfernt und das $CdCl_2Py_2$ maßanalytisch bestimmt. Die beiden Kupferfiltrate werden gesammelt und nach Ansäuern mit H_2SO_4 als Cu_2S bestimmt. Der Cd-Niederschlag zeigte sich bei dieser Trennung fast kupferfrei, doch ließ ein bläulicher Stich vermuten, daß noch etwas Cu zurückgeblieben war. Die Kupferfiltrate enthielten meistens kein Cadmium, in den Alkoholfiltraten konnte jedoch Cadmium nachgewiesen werden.

Wiewohl diese Arbeitsweise in den Probeanalysen umgestaltet wurde, um möglichst genaue Resultate zu erzielen, so lassen sich die 11 angeführten Trennungen nicht als einwandfrei beurteilen. Noch die besten Ergebnisse wurden bei den letzten Analysen erhalten, bei welchen in einer Temperatur von zirka 40° gefällt, ein größerer Überschuß von Pyridin angewandt und durch Absaugen des Cu-Filtrates das Waschen vereinfacht wurde. Aber auch in diesen Fällen war der Cadmiumniederschlag noch kupferhaltig.

Die Methode, die sonst eine vollständige Fällung des Cadmiums erlaubte, ohne dabei die geringsten Spuren von Kupfer mitzufällen, scheiterte jedoch an dem Umstand, daß keine brauchbare Waschflüssigkeit vorhanden war, um die begleitenden Cuprisalze zu entfernen. In dieser Richtung müssen also noch weitere Versuche ausgeführt werden, welche die quantitative Trennung von Cadmium und Kupfer mit Pyridin ermöglichen sollen.

Tabelle 9.

Trennung Nr.	Verwendet Gramm		Erhalten Gramm		Differenz Gramm	
	Cd	Cu	Cd (als $CdCl_2Py_2$)	Cu (als Cu_2S)	Cd	Cu
1	0·1096	0·0762	0·1107	0·0771	+0·0011	+0·0009
2	0·1096	0·0762	0·1114	0·0758	+0·0018	−0·0004
3	0·0966	0·0762	0·0953	0·0780	−0·0013	+0·0018
4	0·0966	0·1524	0·0927	0·1471	−0·0039	+0·0053
5	0·1932	0·0762	0·1895	0·0772	−0·0037	+0·0010
6	0·0966	0·0762	0·0931	0·0797	−0·0035	+0·0035
7	0·0966	0·0751	0·1026	0·0709	+0·0060	−0·0042
8	0·0966	0·0751	0·0955	0·0759	−0·0011	+0·0008
9	0·0966	0·0751	0·0945	0·0766	−0·0021	+0·0015
10	0·2152	0·0376	0·2145	0·0378	−0·0007	+0·0002
11	0·2152	0·0376	0·2136	0·0379	−0·0016	+0·0003

Eine genaue quantitative Methode wurde somit noch nicht ausgearbeitet. Die letzten Analysen jedoch beweisen schon, daß man verhältnismäßig gute Resultate erzielt, wenn kleine Mengen Kupfer neben großen Mengen Cadmium vorliegen. Dagegen wird man zur qualitativen Analyse die Pyridintrennung an Stelle des KCN-Verfahrens mit Vorteil anwenden können.

Diese Arbeit wurde im Laboratorium für analytische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien auf Anregung des Herrn Hofrates Prof. Dr. G. Vortmann, dem ich meinen innigsten Dank dafür auszusprechen die Gelegenheit ergreife, ausgeführt.

Zur Kenntnis der komplexen Borate

Von

Adolf Grün

(Experimentell bearbeitet mit H. Nossowitsch)[1]

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1916)

Bekanntlich wirkt die Borsäure nur in Gegenwart mehrwertiger Alkohole wie Glyzerin oder Mannit als einbasische Säure von solcher Stärke, daß sie aus Karbonaten in der Kälte Kohlendioxyd austreibt und mit Phenolphtalein als Indikator titriert werden kann.[2] Kaum weniger bekannt dürfte die außerordentliche Beeinflussung sein, die das Drehungsvermögen von Mannit durch borsaure Salze erfährt; die an sich sehr schwach linksdrehende Lösung von *d*-Mannit wird z. B. durch Zusatz von Borax stark rechtsdrehend.[3] Beide Erscheinungen wurden zwar seltsamerweise nie im Zusammenhang von einem gemeinschaftlichen Standpunkt aus untersucht, doch haben immerhin verschiedene Autoren einerseits die invertierende und drehungssteigernde Wirkung der Borate auf Mannit,[4] andrerseits die Erhöhung der elektrolytischen Dissoziationskonstante der Borsäure durch Mannit[5] auf die

---

[1] Vergl. »Untersuchungen über komplexe Borate«, H. Nossowitsch, Inaug. Diss., Zürich, 1912.

[2] Klein, Compt. rend., *86*, 826 (1878); *99*, 144 (1884). Thomson, Journ. Soc. Chem. Ind., *12*, 433 (1893). Hönig u. Spitz, Z. angew. Chem., *9*, 549 (1896).

[3] Vignon, Ann. chim. phys. (5) *2*, 440 (1874).

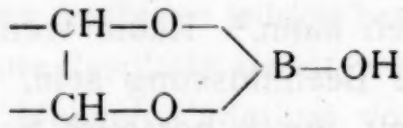
[4] Bouchardat, Compt. rend., *80*, 120.

[5] Klein, l. c.; Dunstan, Jahresber., 1882, 647; 1883, 853.

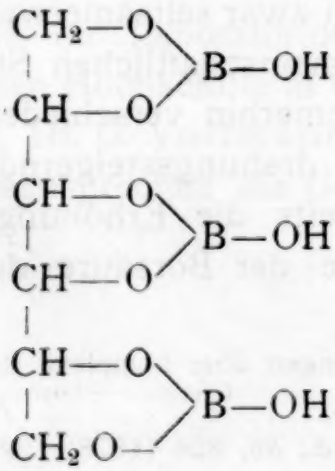
gleiche Ursache, die Bildung von Mannitborsäure-, beziehungsweise Boratverbindungen zurückführen wollen. Es wurden auch zwei Mannitbariumborate beschrieben,[1] deren Zusammensetzung aber als höchst zweifelhaft bezeichnet wird und die auch nicht in die chemische Sammelliteratur Eingang fanden.[2]

Die sonstigen Angaben über die Zusammensetzung der sogenannten Mannitoborsäure und ihrer Alkalisalze beruhen dagegen ausschließlich auf physikalischen Messungen an Mannit und Borsäure, beziehungsweise Borate enthaltenden wässerigen Lösungen. Sie stimmen untereinander nicht überein. Nach den älteren Angaben verbinden sich 3 Moleküle Borsäure mit einem Molekül Mannit, während neuerdings Ageno und Valla fanden, daß die beiden Verbindungen im Molekularverhältnis 1 : 1 in Reaktion treten.[3]

Trotzdem die Zusammensetzung der Mannitborate noch nicht einwandfrei festgestellt ist, hat man bereits eine konstitutionelle Deutung dieser Verbindungen versucht, und zwar wurden sie als Ester aufgefaßt, welche die Atomgruppe



enthalten sollen. Der hypothetischen Mannit-tri-Borsäure müßte demnach folgendes Formelbild entsprechen:



[1] Klein, l. c.

[2] Magnanini, Gazz. chim.. 21., II., 134 (1892); Z. phys. Chem., *6*, 66 (1892).

[3] Gazz. chim., 43., II., 163; Chem. Zentralbl., 1913, II., 1280.

Die Existenz solcher Verbindungen, in denen die Borsäure als dreibasische Säure fungieren würde, ist sehr wenig wahrscheinlich; jedenfalls fehlt es an irgendeiner experimentellen Grundlage für eine derartige Formulierung der Mannitborate. Dem heutigen Stande der Kenntnisse über Verbindungen höherer Ordnung dürfte es eher entsprechen, von vorneherein anzunehmen, daß die Mannitborate weder Ester der Orthoborsäure noch solche der Metaborsäure sind (die den Bor-Weinsäureverbindungen Duve's analog konstituiert wären), sondern Komplexsalze, in denen Mannitmoleküle durch Nebenvalenzen an das Borsäureradikal gebunden, mit diesem ein komplexes Anion bilden.[1]

Dadurch wäre auch die bedeutende Verstärkung der sauren Eigenschaften der Borsäure durch Mannit, beziehungsweise andere anlagerungsfähige Zuckeralkohole wenn nicht restlos erklärt, so doch wenigstens in eine Gruppe analoger Erscheinungen, die auf der gleichen Ursache beruhen, eingeordnet. Die Verstärkung des sauren Charakters einer Verbindung durch Komplexbildung ist ja bekanntlich keine vereinzelte Erscheinung. In gleicher Weise wird auch der basische Charakter vieler Verbindungen durch Komplexbildung, d. h. durch die Absättigung von Restaffinitäten, sogenannten Neben- oder Partialvalenzen, verstärkt. Auf die tieferliegende Ursache dieser Erscheinungen muß an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Im Anschluß an die vor kurzem beschriebene Darstellung von Komplexverbindungen der Zuckeralkohole[2] habe ich nun versucht, auch einige komplexe Borate zu isolieren, um festzustellen, ob dieselben Ester oder tatsächlich Additionsverbindungen sind. Es wurden nur Alkaliborate untersucht, weil die Alkalimetalle geringere Tendenz zur koordinativen Anlagerung besitzen und die Bildung komplizierterer Verbindungen mit zwei komplexen Jonen möglichst hintangehalten werden sollte. Es gelang, gut charakterisierte Mannit-

---

[1] Siehe A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, Jena. Verlag Fischer.

[2] Über einige Komplexverbindungen der Zuckeralkohole. Monatshefte, Bd. 37, Heft 4/5, Seite 17.

verbindungen des Lithium- und des Natriummetaborats zu erhalten, dagegen blieben Versuche, auch einheitliche Kaliumverbindungen zu isolieren, ohne Erfolg.

Zur Orientierung über die bei der Darstellung anzuwendenden Mengenverhältnisse titrierte ich zunächst Lösungen, die Borsäure und Mannit in verschiedenen molekularen Verhältnissen enthielten. Richtige Werte für Borsäure erhält man erst dann, wenn alle Borsäure in die Komplexverbindung verwandelt ist, also wahrscheinlich bereits ein Überschuß an Mannit vorhanden ist. Die dazu erforderliche Mannitmenge variiert natürlich mit der Konzentration der Borsäurelösung.

Es wurden drei Versuchsreihen ausgeführt, bei denen je 0·5000 *g* Borsäure mit wechselnden Mengen Mannit in so viel Wasser gelöst wurden, daß das Gesamtvolumen an Flüssigkeit bei Beendigung der Titration mit halbnormal Natronlauge rund 150, beziehungsweise 100, beziehungsweise 75 cm^3 betrug. Die dazu erforderliche Anfangskonzentration der Borsäure-Mannitlösungen mußte natürlich durch Vorversuche ermittelt werden; als Indikator diente Phenolphtalein.

Verhältnis Borsäure : Mannit	Mannit	Endkonzentration an Mannit	Gefunden Borsäure
1. Reihe: Endvolumen = 150 cm^3			
1 : 1	1·44 *g*	0·96%	37·32%
1 : 2	2·88	1·92	58·92
1 : 3	4·32	2·88	83·35
1 : 4	5·76	3·84	94·38
1 : 5	7·20	4·80	99·92
2. Reihe: Endvolumen = 100 cm^3			
1 : 1	1·44 *g*	1·44%	46·04%
1 : 2	2·88	2·88	66·53
1 : 3	4·32	4·32	93·56
1 : 4	5·76	5·76	99·72
3. Reihe: Endvolumen = 75 cm^3			
1 : 1	1·44 *g*	1·92%	63·70%
1 : 2	2·88	3·84	78·20
1 : 3	4·32	5·76	99·89

Den Ergebnissen dieser Reihen zufolge verbindet sich 1 Molekül Natriummetaborat maximal mit 3 Molekülen Mannit, vielleicht aber mit weniger, nachdem ja auch in der konzentriertesten Lösung ein Gleichgewichtszustand zwischen der Komplexverbindung und ihren Komponenten bestehen, also unverbundener Mannit vorhanden sein könnte. Bei den präparativen Darstellungen wurden dementsprechende Überschüsse an Mannit verwendet, indem auf 1 Molekül Borat zunächst mehr als die doppelte, bei den folgenden Versuchen die dreifache molekulare Menge einwirkte.

Di-Mannit-Lithiummetaborat.

$$LiBO_2 + 2\,(CHOH)_4 + 2\,H_2O.$$
$$\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

In eine konzentrierte Lösung von 40 *g* Mannit und 6·2 *g* Borsäure wurden 3·7 *g* Lithiumkarbonat in kleinen Anteilen eingetragen, die sich unter lebhafter Kohlendioxydentwicklung lösten. Beim Verrühren der Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol schied sich eine halbfeste Substanz ab, die wiederholt mit frischem Alkohol verrührt und, nachdem sie fester, teigig geworden, mit Alkohol, dann mit Äther durchgeknetet wurde. Über Phosphorpentoxyd und Natronkalk evakuiert, gab die Substanz viel eingeschlossenen Alkohol und Äther ab, wurde immer konsistenter und nach fünf Tagen vollkommen fest. Sie bildet dann ein weißes, scheinbar amorphes, sehr hygroskopisches Pulver, löst sich spielend leicht in Wasser, wobei teilweise Spaltung in die Komponenten eintritt. Die Lösung reagiert alkalisch.

Analyse:

Die Bestimmung der Borsäure und des Alkalis erfolgte bei allen Komplexverbindungen in gleicher Weise wie bei einfachen Boraten: Titrieren des Alkalis mit Methylorange als Indikator, Zusatz von viel neutralem Glycerin und etwas Phenolphtalein, titrieren mit Lauge zum zweiten Neutralpunkt.

Die übliche Ausführungsform der Elementaranalyse ergab bei allen Borsäureverbindungen infolge der Bildung von Borcarbiden ganz unbrauchbare, um einige Prozente zu niedrige Werte für Kohlenstoff; die Verbrennung

auf nassem Wege erwies sich auch als ungeeignet, da hierbei vom Kohlendioxyd ein wenig Borsäure mitgerissen wurde. Schließlich konnte aber nach dem Vorgange von Westram[1] die Bildung der Borcarbide durch inniges Mischen der Substanz mit feingepulvertem Kaliummonochromat vermieden und so richtige Elementaranalysen erzielt werden.

0·3558 *g* Substanz verbrauchten 8·50 *cm*³ $^1/_{10}$norm. HCl und 7·95 *cm*³ $^1/_{10}$norm. KOH;

1·4210 *g* Substanz verbrauchten 33·90 *cm*³ $^1/_{10}$norm. HCl und 32·05 *cm*³ $^1/_{10}$norm. KOH;

0·2732 *g* Substanz gaben 0·3192 *g* CO_2 und 0·1753 *g* H_2O;

0·2560 *g* Substanz gaben 0·3014 *g* CO_2 und 0·1606 *g* H_2O.

$C_{12}H_{32}O_{16}LiB$:

	Berechnet	Gefunden	
Li	1·56%	1·67%	1·68%
BO_2	9·56	9·61	9·70
C	32·00	31·86	32·10
H	7·11	7·18	7·02

Tri-Mannit-Lithiummetaborat.

$$LiBO_2 + 3\,(CHOH)_4 + 2\,H_2O.$$

Diese Verbindung bildet sich, wenn bei der Darstellung nach vorstehender Angabe ein wesentlich größerer Mannitüberschuß, etwa 60 *g*, angewendet wird. Man versetzt die Lösung bei 15 bis 18° in kleinen Anteilen mit etwa zwei Drittel ihres Volumens an Methylalkohol, wodurch sich die Substanz als leichtflüssiges Öl abscheidet, dekantiert die überstehende Flüssigkeit ab, wäscht das Öl mit der Hälfte bis zwei Drittel seines Volumens Methylalkohol, verrührt bis zum Festwerden in Alkohol und trocknet wie oben angegeben. Man erhält so einen weißen, körnigen, kleinkrystallinischen Körper, der begierig Wasser und Kohlendioxyd anzieht, sich

[1] Inauguraldissertation, Berlin, 1907.

in Wasser sehr leicht, in Methyl- und Äthylalkohol schwer, sonst gar nicht löst. Die Analyse zeigt, daß das gewünschte Additionsprodukt mit 3 Molekülen Mannit in hohem Reinheitsgrad vorliegt.

Zur Abscheidung der Verbindung aus ihrer Lösung wurde bei Kontrollversuchen auch Aceton verwendet; die Isolierung ging infolgedessen schwieriger von statten, denn die gefällte Substanz blieb lange zähe und verlor erst nach 20 Tagen im Vakuum die letzten Acetonspuren. In der Zusammensetzung zeigte sie jedoch keine Abweichung.

0·8300 *g* Substanz verbrauchten 13·15 *cm*³ $^1/_{10}$norm. H_2SO_4 und 13·00 *cm*³ $^1/_{10}$norm. KOH;
0·1416 *g* Substanz gaben 0·1768 CO_2 und 0·0909 *g* H_2O.

$C_{18}H_{46}O_{22}LiB$:

	Li	BO_2	C	H
Berechnet	1·11%	6·80%	34·17%	7·28%
Gefunden	1·11	6·73	34·05	7·19

Im Trockenschrank bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknete Substanz:

0·5940 *g* verbrauchten 10·20 *cm*³ $^1/_{10}$norm. HCl.

Li ber.: 1·18%, gef.: 1·20%.

In sehr konzentrierter Lösung ist die Verbindung einigermaßen beständig. Setzt man zu einer etwa 35prozentigen Lösung die berechnete Menge Silbernitrat, in möglichst wenig Wasser gelöst, so erfolgt selbst bei fast einstündigem Stehen in der Kälte keine Abscheidung von Silberborat. (Bei höherer Temperatur oder bei stärkerer Belichtung bildet sich ein Silberspiegel.) Alkohol fällt aus dieser Lösung ein dünnflüssiges Öl, das nach dem Waschen, Trocknen mit Äther und Evakuieren über Phosphorpentoxyd fest wird. Der Körper bildet ein schwachgelb gefärbtes, äußerst lichtempfindliches Pulver, das sich schwer in Wasser, leicht in verdünntem Ammoniak löst. Die Analyse der bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz zeigte, daß ein einheitliches Umsetzungsprodukt vorlag.

Tri-Mannit-Silbermetaborat.

$$AgBO_2 + 3\,(CHOH)_4 \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

0·2140 *g* Substanz gaben 0·0437 *g* AgCl;
0·2084 *g* Substanz gaben 0·2372 *g* CO_2 und 0·1142 *g* H_2O;
0·2450 *g* Substanz gaben 0·2739 *g* CO_2 und 0·1347 *g* H_2O.

$C_{18}H_{42}O_{20}AgB$:

	Berechnet	Gefunden	
Ag	15·49%	15·36%	—
C	30·99	31·05	30·87%
H	6·03	6·13	6·15

Tri-Mannit-Natriummetaborat.

$$NaBO_2 + 3\,(CHOH)_4 + 5\,H_2O \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$$

Die Verbindung wird ähnlich wie das Lithiumsalz aus einer konzentrierten Lösung von 20 *g* Mannit und 1·8 *g* Borsäure durch Eintragen von 3 *g* Natriumkarbonat dargestellt und nach dem Abkühlen mittelst Methylalkohol ausgefällt.

Bei dieser Darstellung — wie übrigens auch bei der Darstellung der anderen Hexitborate — ist besonders auf Folgendes zu achten: Das zur Lösung der Reagentien verwendete Wasser soll kohlensäurefrei (ausgekocht) sein; die Fällungsmittel: Alkohole, Äther, Aceton usw. sollen vorsichtig, bei niedriger Temperatur, in kleinen Anteilen und namentlich in nicht zu großen Überschüssen verwendet werden; die ausgefällte Substanz soll nicht lange mit der Mutterlauge in Berührung bleiben, schnell getrocknet und vor Zutritt von Kohlendioxyd geschützt werden.

Das mit Alkohol ausgefällte Komplexsalz erhärtet beim Behandeln mit frischen Mengen Alkohol und Äther und wird nach zweitägigem Trocknen im Vakuum vollkommen fest; es gleicht in allen wesentlichen Eigenschaften dem Lithiumsalz.

0·3130 *g* Substanz verbrauchten 4·25 *cm*³ $^1/_{10}$norm. HCl und 4·55 *cm*³ $^1/_{10}$norm. KOH;

0·2716 *g* Substanz verbrauchten 3·75 *cm*³ $^1/_{10}$ norm. HCl und 3·85 *cm*³ $^1/_{10}$ norm. KOH;
0·1088 *g* Substanz gaben 0·1218 *g* CO_2 und 0·0715 *g* H_2O;
0·0944 *g* Substanz gaben 0·1074 *g* CO_2.

$C_{18}H_{32}O_{25}NaB$:

	Berechnet	Gefunden	
Na.....	3·27%	3·12%	3·17%
BO_2.....	6·12	6·25	6·09
C.....	30·76	31·04	30·53
H.....	7·40	7·35	—

Tri-Dulcit-Natriummetaborat.

Zur Gewinnung des Dulcits wurde Milchzucker nach Fudakowsky[1] gespalten und die Galaktose nach den Angaben von E. Fischer[2] mit Natriumamalgam reduziert. Es wurde auch versucht, die aus dem Milchzucker erhaltene Glukose-Galaktosemischung direkt zu reduzieren und statt der Hexosen dhs Gemisch der Hexite zu fraktionieren. Diese Reduktion ging mit metallischem Calcium nach Neuberg und Marx[3] ganz glatt von statten, die Isolierung ergab aber keine bessere Ausbeute an Dulcit und nur sehr wenig Sorbit. Die Hauptmenge des Dulcits konnte durch bloße Krystallisation in glänzenden, farblosen, bei 188 bis 189° schmelzenden Nadeln rein erhalten werden, ein Teil bedurfte aber der Reinigung über die Dibenzalverbindung.

Nach der Methode von E. Fischer wird der Dulcit mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure 1·19 oder Chlorwasserstoffgas bei 0° kondensiert.[4] Es wurde nun die in präparativer Beziehung nicht uninteressante Beobachtung gemacht, daß die Reaktion in einfachster Weise ohne Kondensationsmittel durchgeführt werden kann. Ein ziemlich unreines Präparat von Dulcit wurde mit der doppelten Menge Benzaldehyd verrieben und das Gemenge auf dem Wasserbad erwärmt, wobei in 5 Minuten der größte Teil des Dulcit in Lösung ging. Die abgegossene Lösung erstarrte sofort zu einem Brei von schneeweißen, glänzenden Krystallen, die

---

[1] Berichte, *8*, 593 (1875); *9*, 42 (1876); *11*, 1069 (1878).
[2] Berichte, *25*, 1247 (1892).
[3] Zeitschr. Biochem., *3*, 539 (1907); Zentralbl., 1907, I, 1321.
[4] Berichte, *27*, 1534 (1894).

nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen auf Ton bei 216° schmolzen. (Dibenzaldulcit schmilzt nach Fischer bei 215/220°.)

0·1570 *g* Substanz gaben 0·3850 *g* CO_2 und 0·0858 *g* H_2O.

$C_6H_{10}O_6(CHC_6H_5)_2 = C_{20}H_{22}O_6$:

	C	H
Berechnet	67·04%	6·14%
Gefunden	66·89	6·07

Die Überführung des Dibenzaldulcits in freien Dulcit erfolgte in üblicher Weise.

Je 5 *g* Dulcit wurden mit 0·5 *g* Borsäure in 40 *cm*³ Wasser gelöst, 0·83 *g* Natriumcarbonat in kleinen Anteilen eingetragen, nach Beendigung der Reaktion kurz zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und nach dem Abkühlen mit 96prozentigem Alkohol gefällt. Die in üblicher Weise gereinigte und getrocknete Substanz stimmte in allen Eigenschaften mit der Mannitverbindung überein und gab bei der Analyse auf ein Tri-Dulcit-Natriummetaborat-Pentahydrat stimmende Werte:

0·2122 *g* Substanz verbrauchten 3·10 *cm*³ $^1/_{10}$ norm. HCl und 3·00 *cm*³ $^1/_{10}$ norm. KOH;

0·1572 *g* Substanz gaben 0·1764 *g* CO_2 und 0·1035 *g* H_2O.

$NaBO_2 + 3\,C_6H_{14}O_6 + 5\,H_2O = C_{18}H_{52}O_{25}NaB$:

	Na	BO_2	C	H
Berechnet	3·27%	6·12%	30·76%	7·40%
Gefunden	3·36	6·07	30·60	7·37

Tri-Sorbit-Lithium-Metaborat.

$$LiBO_2 + 3\,(CHOH)_4 + 2\,H_2O.$$

($(CHOH)_4$ = CH_2OH–$(CHOH)_2$–CH_2OH)

Der Sorbit wurde nach den Angaben von Fischer[1] dargestellt und nach Meunier[2] über den Dibenzalsorbit gereinigt. Die Komplexverbindung

---

[1] Berichte, *23*, 3684 (1890).

[2] Compt. rend., *108*, 148 (1899); *110*, 577 (1900).

bildete sich schon in der relativ verdünnten Lösung von 4 *g* Sorbit, 0·45 *g* Borsäure und 0·27 *g* Lithiumkarbonat in 75 *cm*³ Wasser und fiel auf Zusatz von 100 *cm*³ Methylalkohol als lockere rahmartige Masse aus, die sich beim Behandeln mit frischen Mengen Alkohol in ein mikrokrystallines, leicht trocknendes Pulver umwandelte. Die Eigenschaften der Sorbitverbindung entsprechen denen der isomeren Mannit- und Dulcitkomplexsalze, nur scheint sie weniger hygroskopisch zu sein.

0·2186 *g* Substanz verbrauchten 3·40 *cm*³ $^1/_{10}$norm. HCl und 3·44 *cm*³ $^1/_{10}$norm. KOH;
0·1924 *g* Substanz gaben 0·2405 *g* CO_2 und 0·1230 *g* H_2O.

$C_{18}H_{46}O_{22}LiB$:

	Li	BO_2	C	H
Berechnet....	1·11%	6·80%	34·17%	7·28%
Gefunden....	1·09	6·75	34·08	7·15

Die isolierten Hexitborate sind unzweifelhaft einheitliche chemische Individuen, und zwar liegen, der Voraussetzung entsprechend, Additionsverbindungen vor. Sie zeigen in ihrer Zusammensetzung vollständige Übereinstimmung; demnach ist das Verhältnis, nach welchem Metaborat und Hexit zusammentreten, anscheinend von der Natur des Metalles nicht abhängig, wie auch andrerseits die Konfiguration des Zuckeralkohols, ob Mannit, Sorbit oder Dulcit, keinen Einfluß auszuüben scheint.

Die Titrationsreihen hatten ergeben, daß Borsäure in wässeriger Lösung mit Alkali quantitativ reagiert, wenn mindestens 3 Moleküle Mannit auf 1 Molekül Borsäure zugegen sind. Derartige Ergebnisse sind, wie bereits an der betreffenden Stelle bemerkt wurde, im Hinblick auf die Möglichkeit eines Gleichgewichtszustandes zwischen der Komplexverbindung und ihren Komponenten nur mit Vorsicht auszuwerten; dementsprechend wurde auch betont, daß man auf Grund jener Resultate nicht gerade ein Zusammentreten von 3 Molekülen Mannit mit einem Molekül Borsäure, beziehungsweise Borat annehmen müsse. Nun stimmt aber mit dem titrimetrisch gefundenen Verhältnis von 1 Borat : 3 Mannit die Zusammensetzung der isolierten Verbindungen überein: Lösungen von sehr verschiedener Konzentration scheiden, wenn sie neben Borat nur einen genügenden Überschuß an

Mannit, Dulcit oder Sorbit enthalten, ohne Ausnahme Tri-Hexit-Metaborate ab. Diese Übereinstimmung kann kaum zufällig sein; sie weist darauf hin, daß das auf zwei verschiedenen Wegen experimentell gefundene Verhältnis durch die Koordinationswerte der sich vereinigenden Zuckeralkohole bestimmt wird und nicht nur von den Reaktionsbedingungen abhängt.

Was die Konstitution der Hexitborate anbelangt, so läßt sich einstweilen folgendes angeben: Es gibt eine Reihe komplexer Hexitmetallverbindungen, in denen ohne Zweifel alle Mannitmoleküle koordinativ an die Metallatome gebunden sind; diese Verbindungen enthalten aber als Zentralatome Erdalkalimetalle, deren Additionsfähigkeit bekanntlich viel größer ist als die der Alkalimetalle. Man kann daher nicht etwa aus Analogiegründen schließen, daß im Trihexitmetaborat wenigstens ein Teil der Hexitmoleküle mit dem Metall ein komplexes Kation bildet. Die Tatsache, daß man aus dem Tri-Mannit-Lithiummetaborat-Dihydrat durch doppelten Umsatz mit Silbernitrat anhydrisches Tri-Mannit-Silbermetaborat erhält, spricht eher dafür, daß in diesen Verbindungen 3 Moleküle Mannit mit dem Borsäureradikal ein komplexes Anion bilden, während die beiden Wassermoleküle des Lithiumsalzes an das Metallatom gebunden sind. Daß die Wassermoleküle beim Umsatz abgespalten werden, erklärt sich aus der geringen Tendenz der Silbersalze zur Hydratbildung. Auch die Übereinstimmung im Wassergehalt aller drei Lithiumsalze und beider Natriumsalze weist darauf hin, daß nicht die komplexen Anionen, sondern die Metallkationen hydratisiert sind.

Nach der Isolierung der Hexitborate wurde versucht, auch die diesen Salzen entsprechenden freien Säuren zu isolieren. Es gelang aber nicht, sie aus Borsäure und Hexite enthaltenden Lösungen abzuscheiden, es wurden keine einheitlichen Produkte erhalten. Daß Hexitborsäureverbindungen wenigstens in Lösung bestehen, ist schon nach den älteren Literaturangaben außer Zweifel; diesen zufolge wären sie allerdings nicht die Stammsubstanzen der Tri-Hexitborate, sondern hexitärmere Verbindungen, wahrscheinlich Mono-

hexit-Borsäuren (die demnach bei der Neutralisierung noch 2 Moleküle Hexit anlagern würden). In Erwägung, daß das spezifische Drehungsvermögen eine eminent konstitutive Eigenschaft ist und die betreffenden Werte verschiedener optisch-aktiver Säuren und ihrer Salze innerhalb der Größenordnung übereinstimmen, wurde schließlich die Beeinflussung des Drehungsvermögens von Mannitlösungen durch Zusätze äquimolekularer Mengen von Borsäure einerseits und Natriummetaborat andrerseits bestimmt. Dabei wurde nun keine quantitative Übereinstimmung in der Wirkung von Borsäure und Natriummetaborat gefunden. Die Zahlenwerte sind aber in anderer Richtung nicht ohne Interesse, so daß sie im Folgenden wenigstens auszugsweise angegeben werden mögen:

Spezifische Drehungen von Mannit-Borsäurelösungen, I.

(Bestimmt im Landolt-Lippich'schen Halbschattenapparat, im 200 *mm*-Rohr, bei Natriumlicht, 15 bis 16° Tagestemperatur.)

In 100 cm^3 Lösung Gramm		Verhältnis Borsäure : Mannit	α	$[\alpha]_D$ [1]
Borsäure	Mannit			
1·212	3·555	1 : 1	+ 0·160°	+ 2·25°
0·606	3·555	1 : 2	+ 0·144	+ 2·03
0·404	3·555	1 : 3	+ 0·130	+ 1·83

Spezifische Drehungen von Mannit-Natriummetaborat-lösungen.

(Zur Bereitung der Lösungen wurden je 3·555 *g* Mannit und die berechnete Menge Borsäure, beide durch Umkrystallisieren gereinigt, in Wasser gelöst, die äquimolekulare Menge normaler Natronlauge zugesetzt und auf 100 cm^3 aufgefüllt.)

Verhältnis $NaBO_2$: Mannit	α	$[\alpha]_D$ [1]
1 : 1	+ 2·804°	+ 19·75°
1 : 2	+ 1·413	+ 10·03
1 : 3	+ 0·735°	+ 5 17

[1] Berechnet auf Mannit.

Mannit, Dulcit oder Sorbit enthalten, ohne Ausnahme Tri-Hexit-Metaborate ab. Diese Übereinstimmung kann kaum zufällig sein; sie weist darauf hin, daß das auf zwei verschiedenen Wegen experimentell gefundene Verhältnis durch die Koordinationswerte der sich vereinigenden Zuckeralkohole bestimmt wird und nicht nur von den Reaktionsbedingungen abhängt.

Was die Konstitution der Hexitborate anbelangt, so läßt sich einstweilen folgendes angeben: Es gibt eine Reihe komplexer Hexitmetallverbindungen, in denen ohne Zweifel alle Mannitmoleküle koordinativ an die Metallatome gebunden sind; diese Verbindungen enthalten aber als Zentralatome Erdalkalimetalle, deren Additionsfähigkeit bekanntlich viel größer ist als die der Alkalimetalle. Man kann daher nicht etwa aus Analogiegründen schließen, daß im Trihexitmetaborat wenigstens ein Teil der Hexitmoleküle mit dem Metall ein komplexes Kation bildet. Die Tatsache, daß man aus dem Tri-Mannit-Lithiummetaborat-Dihydrat durch doppelten Umsatz mit Silbernitrat anhydrisches Tri-Mannit-Silbermetaborat erhält, spricht eher dafür, daß in diesen Verbindungen 3 Moleküle Mannit mit dem Borsäureradikal ein komplexes Anion bilden, während die beiden Wassermoleküle des Lithiumsalzes an das Metallatom gebunden sind. Daß die Wassermoleküle beim Umsatz abgespalten werden, erklärt sich aus der geringen Tendenz der Silbersalze zur Hydratbildung. Auch die Übereinstimmung im Wassergehalt aller drei Lithiumsalze und beider Natriumsalze weist darauf hin, daß nicht die komplexen Anionen, sondern die Metallkationen hydratisiert sind.

Nach der Isolierung der Hexitborate wurde versucht, auch die diesen Salzen entsprechenden freien Säuren zu isolieren. Es gelang aber nicht, sie aus Borsäure und Hexite enthaltenden Lösungen abzuscheiden, es wurden keine einheitlichen Produkte erhalten. Daß Hexitborsäureverbindungen wenigstens in Lösung bestehen, ist schon nach den älteren Literaturangaben außer Zweifel; diesen zufolge wären sie allerdings nicht die Stammsubstanzen der Tri-Hexitborate, sondern hexitärmere Verbindungen, wahrscheinlich Mono-

hexit-Borsäuren (die demnach bei der Neutralisierung noch 2 Moleküle Hexit anlagern würden). In Erwägung, daß das spezifische Drehungsvermögen eine eminent konstitutive Eigenschaft ist und die betreffenden Werte verschiedener optisch-aktiver Säuren und ihrer Salze innerhalb der Größenordnung übereinstimmen, wurde schließlich die Beeinflussung des Drehungsvermögens von Mannitlösungen durch Zusätze äquimolekularer Mengen von Borsäure einerseits und Natriummetaborat andrerseits bestimmt. Dabei wurde nun keine quantitative Übereinstimmung in der Wirkung von Borsäure und Natriummetaborat gefunden. Die Zahlenwerte sind aber in anderer Richtung nicht ohne Interesse, so daß sie im Folgenden wenigstens auszugsweise angegeben werden mögen:

Spezifische Drehungen von Mannit-Borsäurelösungen, I.

(Bestimmt im Landolt-Lippich'schen Halbschattenapparat, im 200 *mm*-Rohr, bei Natriumlicht, 15 bis 16° Tagestemperatur.)

In 100 cm^3 Lösung Gramm		Verhältnis Borsäure : Mannit	α	$[\alpha]_D$ [1]
Borsäure	Mannit			
1·212	3·555	1 : 1	+ 0·160°	+ 2·25°
0·606	3·555	1 : 2	+ 0·144	+ 2·03
0·404	3·555	1 : 3	+ 0·130	+ 1·83

Spezifische Drehungen von Mannit-Natriummetaboratlösungen.

(Zur Bereitung der Lösungen wurden je 3·555 *g* Mannit und die berechnete Menge Borsäure, beide durch Umkrystallisieren gereinigt, in Wasser gelöst, die äquimolekulare Menge normaler Natronlauge zugesetzt und auf 100 cm^3 aufgefüllt.)

Verhältnis $NaBO_2$: Mannit	α	$[\alpha]_D$ [1]
1 : 1	+ 2·804°	+ 19·75°
1 : 2	+ 1·413	+ 10·03
1 : 3	+ 0·735°	+ 5·17

[1] Berechnet auf Mannit.

Demnach stimmen die Drehungswerte der Lösungen, welche bei gleicher Mannitkonzentration Borsäure und Mannit in den Verhältnissen 1 : 1, beziehungsweise 1 : 2 und 1 : 3 enthalten, in der Größenordnung überein, während die Drehungsvermögen der entsprechenden Metaboratlösungen Vielfache voneinander sind. Daraus läßt sich schließen, daß die drei untersuchten Mannit-Borsäurelösungen trotz der Verschiedenheit ihrer Mischungsverhältnisse eine und dieselbe Komplexverbindung enthalten, während in den drei Mannit-Metaboratlösungen wahrscheinlich drei verschiedene Manitborate enthalten sein dürften, deren Zusammensetzung den Molekularverhältnissen der Komponenten entsprechen könnte. Diese Schlußfolgerung wurde einigermaßen durch die polarimetrische Untersuchung von Lösungen bestätigt, welche (bei stets gleichbleibender Mannitkonzentration) Mannit in wachsenden Verhältnissen zu Borsäure, beziehungsweise Metaborat enthielten:

Borsäure : Mannit	$[\alpha]_D$ [1]	$NaBO_2$: Mannit	$[\alpha]_D$ [1]
1 : 4	+ 1·69°	1 : 4	+ 4·17°
1 : 5	+ 0·22	1 : 5	+ 3·44
1 : 6	— 0·73	1 : 6	+ 2·55

Die Drehungswerte der Lösungen, welche Borsäure und Mannit in den Verhältnissen 1 : 1 bis 1 : 4 enthalten, können mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessung, nach welchen die beiden Verbindungen im Verhältnis 1 : 1 zusammentreten, in Übereinstimmung gebracht werden. Je mehr freien, linksdrehenden Mannit eine solche Lösung enthält, desto geringer muß ihr Drehungsvermögen sein; daher steigt die Drehung mit dem Borsäuregehalt der Lösungen. Die Polarisation von noch borsäurereicheren Lösungen ergab aber immer höher steigende Drehungswerte.

[1] Berechnet auf Mannit.

Spezifische Drehungen von Mannit-Borsäurelösungen, II.

In 100 cm^3 Lösung Gramm		Verhältnis Borsäure : Mannit	α	$[\alpha]_D$ [1]
Borsäure	Mannit			
1·211	3·555	1 : 1	+ 0·160°	+ 2·25°
2·422	3·555	2 : 1	+ 0·268	+ 3·77
3·633	3·555	3 : 1	+ 0·396	+ 5·57
4·844	3·555	4 : 1	+ 0·480	+ 6·76

Die höheren Borsäurekonzentrationen bedingen ohne Zweifel schon dadurch eine gewisse Erhöhung des Drehungsvermögens, weil sie das Gleichgewicht zwischen der Komplexsäure und ihren Komponenten zugunsten der ersteren verschieben. Dieser indirekte Einfluß der Borsäure (richtiger: der über das äquimolekulare Verhältnis hinausgehenden Borsäuremenge) wird aber kaum die beträchtlichen Drehungssteigerungen zur Gänze verursachen; es ist durchaus nicht ausgeschlossen, daß die größeren Borsäurezusätze auch direkt wirken, indem sich in den betreffenden Lösungen 2 oder 3 Moleküle Borsäure mit 1 Molekül Mannit zu stärker drehenden Komplexsäuren vereinigen.

[1] Berechnet auf Mannit.

Über wässerige Ammoncarbonatlösungen und über Hydrolyse im allgemeinen

Von

Rud. Wegscheider

w. M. K. Akad.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Mai 1916)

Gelegentlich fiel mir auf, daß man in manchen Büchern, in denen man solche Dinge zu finden gewöhnt ist, keine Erklärung für die Löslichkeit von Carbonaten wie Zinkcarbonat in Ammoncarbonat findet. Es lag sehr nahe, zu vermuten, daß diese Löslichkeit auf der Bildung des Zinkamminions beruht. Die Löslichkeit eines in Wasser »unlöslichen« Carbonats, welches beispielsweise die Formel MCO_3 haben möge, muß darauf beruhen, daß die Überschreitung des Löslichkeitsproduktes $[M^{\cdot}][CO_3'']$ durch eintretende Umsetzungen verhindert wird. Als solche kommen in Betracht:

1. Verminderung der Konzentration von $M^{\cdot}$ durch Komplexbildung mit CO_3'', also durch Bildung von $M(CO_3)_n''^{(n-1)}$. Wenn eine derartige Komplexbildung die Ursache der Löslichkeit ist, so müssen auch Alkalicarbonate lösend wirken. Das Kation des lösenden Carbonats ist dann nur nach zwei Richtungen von Einfluß: einerseits, weil je nach seiner Natur die Hydrolyse und daher der Gehalt der Lösung an den komplexbildenden CO_3''-Ionen verschieden ist, andrerseits, weil für die Auflösung auch genügende Löslichkeit des entstehenden komplexen Salzes erforderlich ist und diese Löslichkeit vom

Kation des lösenden Carbonats abhängt. Dieser Fall liegt beim Uranylcarbonat[1] vor und spielt vielleicht auch bei der Löslichkeit anderer Carbonate in konzentrierten Alkalicarbonatlösungen[2] eine Rolle.

2. Verminderung der Konzentration von $M^{\cdot}$ durch Komplexbildung mit Ammoniak.[3] In diesem Falle kann nur Ammoncarbonat, aber nicht Alkalicarbonate lösend wirken. Hieher gehört die Löslichkeit der Carbonate des Zn, Ni, Co, Ag, Cu in Ammoncarbonat. Daß $CdCO_3$ sich in Ammoncarbonat nicht löst, obwohl Cd mit Ammoniak komplexe Ionen gibt, beruht wohl auf unvollständiger Komplexbildung und der großen Schwerlöslichkeit des Cadmiumcarbonats; auf diese hat Förster[4] gelegentlich eines Referats über eine Arbeit von Kraut[5] geschlossen, der die geringe Löslichkeit des Cadmiumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser nachgewiesen hatte.

3. Verminderung der Konzentration der CO_3''-Ionen durch Überführung in HCO_3', wie bei der Löslichkeit von Carbonaten in kohlensäurehaltigem Wasser. Carbonatlösungen können nur dann in dieser Weise lösend wirken, wenn sie infolge Hydrolyse reich an CO_2 sind. Eine solche lösende Wirkung ist daher, wenn überhaupt, am ehesten beim Ammoncarbonat und bei Alkalihydrocarbonaten, aber nicht bei neutralen Alkalicarbonaten zu erwarten.

4. Lösende Wirkung der Hydroxylionen, die in den Carbonatlösungen infolge Hydrolyse enthalten sind. Das kommt, wenn überhaupt, nur bei der Ausfällung sehr schwacher Basen von amphoterem Charakter durch Carbonate in Betracht. In diesem Falle müssen Alkalicarbonate mehr lösen als Ammoncarbonat.

---

[1] Vgl. Giolitti und Vecchiavelli, Chem. Zentr., 1905, II, 1227. Daß Natriumhydrocarbonat besser löst als Natriumcarbonat, dürfte wohl von der Zurückdrängung der Bildung des schwerlöslichen Natriumuranats herrühren.

[2] Vgl. Arnold, Ber. D. ch. G., *38*, 1173 (1905).

[3] Siehe z. B. Wölbling, Lehrb. d. analyt. Chemie, Berlin, Springer, 1911, p. 79.

[4] Ber. D. ch. G., *29*, Rf. 1073 (1896); vgl. Immerwahr, Z. El., *7*, 481 (1901).

[5] Z. anorg. Ch., *13*, 14 (1896).

Um in den einzelnen Fällen genauer beurteilen zu können, durch welche Umstände das für die Analyse bekanntlich wichtige Verhalten des Ammoncarbonats gegen eine Metallsalzlösung bestimmt wird, ist die Kenntnis der Konzentrationen der verschiedenen in einer Ammoncarbonatlösung enthaltenen Molekelarten erforderlich. Hierüber ist sehr wenig bekannt. Am tiefsten ist in diese Frage noch K. Buch[1] eingedrungen. Aber er hat viele Vereinfachungen eingeführt. Unter anderem hat er das Auftreten von CO_3'' vernachlässigt und die Salze als vollständig dissoziiert angenommen.

Es schien mir daher wünschenswert, eine genauere Berechnung des Zustandes der Ammoncarbonatlösungen zu versuchen. Erstrebt wurde die vollständige Berechnung der Konzentrationen aller in der Lösung vorhandenen Molekelarten. Dies ist, soviel ich weiß, auch in anderen Fällen von Hydrolyse der Salze aus schwachen Säuren und schwachen Basen noch nicht durchgeführt worden.[2] Die im folgenden verwendete Behandlungsart kann natürlich auch auf einfachere Fälle übertragen werden, bei denen nicht, wie beim Ammoncarbonat, die Verhältnisse durch das Auftreten zweiwertiger Ionen und eine in der Lösung verlaufende, zu einem Gleichgewicht führende Umwandlung besonders verwickelt sind.

Allgemeine Grundlagen des Rechenverfahrens.

Bei allen Rechnungen über die Beschaffenheit von Salzlösungen macht sich die Unsicherheit bemerkbar, welche noch immer über den Dissoziationsgrad der Salze und seine theoretische Formulierung besteht. Dagegen lassen sich bei Salzen aus schwachen Säuren und Basen die Beziehungen zwischen den Ionen und den undissoziierten Molekeln der Säure und Base durch das Massenwirkungsgesetz richtig darstellen. Aus diesem Grund habe ich mich entschlossen, bei den Rechnungen nicht die Gesamtkonzentration des Salzes oder die

---

[1] Z. physik. Ch., *70*, 74 (1910).

[2] Für Salze der Kohlensäure mit starken Basen haben Auerbach und Pick Formeln gegeben (Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt, *38*, 260 [1911]).

der zu seiner Bildung nötigen Säure- und Basenmenge als gegeben zu betrachten. Vielmehr werden im folgenden die Beziehungen zwischen den Ionen und den undissoziierten Säuren und Basen entwickelt und dabei entweder die Konzentrationen einzelner Molekelarten oder die Summen der Konzentrationen der Ionen und der zugehörigen undissoziierten Säuren und Basen als gegeben betrachtet. Die so gerechneten Konzentrationen sind von Annahmen über die Dissoziation von Salzen völlig unabhängig. Ist das Gleichgewicht bezüglich dieser Molekelarten berechnet, so kann man dann die Konzentration der zugehörigen undissoziierten Salze schätzen, wenn man diesbezüglich besondere Annahmen einführt. Sollten sich später diese Annahmen als unrichtig erweisen, so bleiben doch alle berechneten Konzentrationen mit Ausnahme der der undissoziierten Salze richtig und man kann unschwer auch andere Annahmen über den Dissoziationsgrad der Salze einführen. Diesem großen Vorteil einer derartigen Rechenweise steht allerdings der recht unangenehme Nachteil gegenüber, daß man zu Beginn der Rechnung nicht weiß, welcher Gesamtkonzentration der Lösung und (den Fall reiner binärer Salze ausgenommen) welchem Verhältnis zwischen Säure und Base die als gegeben betrachteten Konzentrationswerte entsprechen. Will man also Werte für eine gegebene Gesamtkonzentration von Säure und Base erhalten, so muß man durch Probieren jene Konzentrationswerte des ionisiert und hydrolysiert vorhandenen Anteiles aufsuchen, welche der gewünschten Gesamtkonzentration entsprechen, oder umfangreichere Tabellen berechnen, aus denen die gesuchten Werte durch Interpolation entnommen werden können.

Für die Schätzung des Gehaltes der Lösung an undissoziierten Salzen wurde von der Erfahrungstatsache ausgegangen, daß die Dissoziationsgrade binärer, beziehungsweise ternärer Elektrolyte meist untereinander ungefähr gleich sind[1] und daß ferner die Erscheinungen der Löslichkeitsverminde-

[1] Diese Annahme wird häufig für diesen Zweck benutzt, aber nur für den Fall, daß nur ein undissoziiertes Salz in Betracht kommt, und meist in der Weise, daß in den Formeln der Dissoziationsgrad wie eine Konstante behandelt wird.

rung sich durch das Löslichkeitsprodukt darstellen lassen. Darauf gestützt wurde angenommen, daß bei gleichkonstituierten Salzen und gleichem Produkt der Ionenkonzentrationen in der Lösung auch die Konzentration des undissoziierten Salzes dieselbe sei. Für ternäre Salze wird diese Annahme allerdings nur dann eine gute Annäherung erwarten lassen, wenn die stufenweise Dissoziation vernachlässigt werden kann. Diese Vernachlässigung halte ich für zulässig, wenn das betreffende Salz nicht in erheblichem Maß die Fähigkeit zeigt, als Bestandteil komplexer Ionen aufzutreten; das trifft beim Ammoncarbonat zu, dagegen nicht bei vielen Schwermetallsalzen.

Als Normalsubstanz für binäre Salze wurde das Chlorkalium gewählt, für ternäre ziemlich willkürlich das Chlorbarium, welches nicht allzuviele einwertige und komplexe Ionen zu bilden scheint.[1] Zum Vergleich sind auch die aus $Ba(NO_3)_2$ und K_2SO_4 folgenden Werte beigesetzt. Die ternären Salze zeigen untereinander stärkere Abweichungen des Dissoziationsgrades als die binären. Diese Unsicherheit ist bei den Ammoncarbonatlösungen nicht sehr wichtig, weil in ihnen, sofern sie keinen beträchtlichen Ammonüberschuß enthalten und nicht zu konzentriert sind, NH_4HCO_3 gegen $(NH_4)_2CO_3$ überwiegt.

Der Zusammenhang zwischen dem Produkt der Ionenkonzentrationen und der Konzentration des undissoziierten Salzes wurde in logarithmischer Form dargestellt, weil dann eine lineare Interpolation möglich ist. Auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen von Kohlrausch wurden folgende Tabellen aufgestellt:

Tabelle 1.

Für binäre Salze; a und d Konzentrationen der beiden Ionen in Mol/Liter, U Konzentration des undissoziierten Salzes.

$10+\log(ad)$..	4·000	5·000	6·000	7·000	8·000	9·000	10·000
$10+\log U$....	5·33	6·05	6·77	7·49	8·21	8·93	9·65

[1] Vgl. hiezu Noyes, Z. physik. Ch., *36*, 80 (1901); Goebel, ebendort, *71*, 663 (1910); insbesondere aber Drucker, Z. El., *19*, 804 (1913).

Für eine Änderung von $\log (ad)$ um 1 ändert sich $\log U$ um 0·72. Diese Beziehung entspricht ungefähr der van't Hoff-schen Formel für starke Elektrolyte $\frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 V} = K$. Man kann sie in den hier gebrauchten Zeichen in der Form schreiben:

$$[(ad)^{1/2}]^3 = KU^2 \quad \text{oder} \quad (ad)^{3/4} = \sqrt{K}.U$$

oder

$$\log U = \text{const} + \frac{3}{4} \log (ad).$$

Die vorstehende Tabelle wird wiedergegeben durch die Formel $10 + \log U = \text{const} + 0{\cdot}72\,[\log (ad) + 10]$. Geht man vom Logarithmus zum Numerus über, so hat man

$$10^{10} U = 10^{\text{const}} . 10^{0{\cdot}72 \times 10} . (ad)^{0{\cdot}72}.$$

Gegenüber der van't Hoff'schen Formel ist nur der Zahlenfaktor $^3/_4$ durch 0·72 ersetzt.

Tabelle 1 wurde zur Schätzung des undissoziierten NH_4HCO_3, NH_2COONH_4 und NH_4Cl benutzt.

Tabelle 2.

Für ternäre Salze; a Konzentration des einwertigen Ions, e Konzentration des zweiwertigen Ions, U die des undissoziierten Salzes.

$10 + \log (a^2 e)$	$10 + \log U$ aus $BaCl_2$	Differenz	$10 + \log U$ aus $Ba(NO_3)_2$	$10 + \log U$ aus K_2SO_4
1·000	5·46		5·53	5·52
		0·52		
2·000	5·98		6·04	6·03
		0·51		
3·000	6·49		6·56	6·54
		0·50		
4·000	6·99		7·08	7·04
		0·48		
5·000	7·47		7·60	7·54
		0·46		
6·000	7·93		8·12	8·03
		0·44		
7·000	8·37		8·63	8·50
		0·45		
8·000	8·82		—	8·96
		0·51		
9·000	9·33		—	—

Diese Tabelle diente zur Schätzung des undissoziierten $(NH_4)_2CO_3$.

Rechnungsgrundlagen und Bezeichnungen bei Ammoncarbonatlösungen.

Eine besondere Verwicklung erhält die Ammoncarbonatfrage dadurch, daß sich in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen Carbonat und Carbamat einstellt. Kolbe und insbesondere Drechsel[1] haben gezeigt, daß in der wässerigen Lösung des Ammoncarbonats carbaminsaures Ammon entsteht. Fenton[2] hat dann nachgewiesen, daß sich innerhalb einiger Stunden ein Gleichgewicht einstellt. Über die Lage dieses Gleichgewichtes haben auch Burrows und Lewis[3] einige Versuche angestellt. Da die Carbaminsäure ein amphoterer Stoff ist, kann sie in Lösung außer undissoziierten Molekeln auch die Ionen NH_2COO', beziehungsweise $(NH_3OH)COO'$ und $(COOH)NH_3$ und die zu beiden Ionenarten gehörenden undissoziierten Salze liefern. Von dem Auftreten der Kationen und der Salze der Carbaminsäure mit Säuren habe ich jedoch abgesehen.

Die Konstante der Säuredissoziation der Aminoessigsäure ist $1 \cdot 8 \times 10^{-10}$, die der basischen Dissoziation $2 \cdot 7 \times 10^{-12}$.[4] Bei der Carbaminsäure dürfte die basische Dissoziation verhältnismäßig noch stärker zurücktreten. Die Gruppen NH_2 und COOH sind in ihr unmittelbar aneinander gebunden, während in der Aminoessigsäure die CH_2-Gruppe dazwischengeschoben ist. Nun wird der basische Charakter der Aminogruppe erfahrungsgemäß durch den Eintritt negativierender Gruppen stark geschwächt; daher ist die basische Konstante der Carbaminsäure wahrscheinlich viel kleiner als die des Glykokolls. Dagegen schwächt die Aminogruppe keineswegs immer die sauren Eigenschaften der Carboxylgruppe ab; vielmehr gibt es Fälle, wo sie als negativierender Substituent zu wirken scheint.[5] Es ist also anzunehmen, daß beim Übergang von Glykokoll zur Carbaminsäure die basischen Eigenschaften

---

[1] J. pr. Ch., N. F. *16*, 181 (1877).

[2] Proc. Roy. Soc. London, *39*, 386 (1886).

[3] J. am. ch. soc., *34*, 993 (1912). Eine einschlägige Arbeit von Macleod und Hopkins (Chem. Zentr., 1906, I, 1820) ist mir nicht zugänglich. Das Referat reicht nicht aus, um eine Berücksichtigung dieser Abhandlung zu ermöglichen.

[4] Lundén, Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen. Stuttgart, Enke, 1908; nach Messungen von Winkelblech, Z. physik. Ch., *36*, 577 (1901).

[5] Wegscheider, Mon. f. Ch., *26*, 1275 (1905).

viel stärker zurückgehen als die sauren. Dazu kommt noch, daß jede Annahme über die Dissoziationsverhältnisse der Carbaminsäure der Tatsache Rechnung tragen muß, daß die Carbamatlösungen beim Ansäuern stürmisch Kohlendioxyd entwickeln. Würden nun die Carbaminsäurekationen in erheblichem Maß auftreten, so müßten sie gerade in saurer Lösung existenzfähig sein.

Die Rechnungen werden nicht wesentlich umständlicher, wenn man die Annahme einführt, daß in der Lösung auch Anionen einer starken Säure vorhanden sind, die als vollständig dissoziiert betrachtet werden darf. Daher wurde diese Annahme gemacht; sie gestattet z. B. den Einfluß von NH_4Cl- oder HCl-Zusätzen auf den Zustand der Ammoncarbonatlösungen zu berechnen.

Somit kommen außer den undissoziierten Salzen und undissoziierten Wassermolekeln folgende Molekelarten in Betracht:

	Konzentration
$NH_4^{\cdot}$	a
NH_4OH und NH_3	b
H_2CO_3 und CO_2	c
HCO_3'	d
CO_3''	e
OH'	f
$H\cdot$	g
NH_3OHCOO' und NH_2COO'	l
$NH_3OHCOOH$ und NH_2COOH	m
Anion einer starken Säure[1]	C

Von undissoziierten Salzen kommen $(NH_4)_2CO_3$, NH_4HCO_3, das Ammonsalz der starken Säure (z. B. Salmiak) und NH_2COONH_4 in Betracht. Von dem Ion NH_4CO_3' darf wohl abgesehen werden. Die Konzentrationen der undissoziierten Salze sind im folgenden durch die Formeln bezeichnet, die Gesamtkonzentration des Stickstoffs durch

$$N = a+b+l+m+2(NH_4)_2CO_3+NH_4HCO_3+2NH_2COONH_4,$$

[1] Die folgenden Formeln gelten auch für mehrbasische Säuren, wobei C die Äquivalentkonzentration bedeutet. Praktisch kommt das wenig in Betracht, da mehrbasische Säuren in der Regel nicht als vollständig dissoziiert angesehen werden dürfen.

die Gesamtkonzentration der Kohlensäure durch

$$CO = c+d+e+l+m+(NH_4)_2CO_3+NH_4HCO_3+NH_2COONH_4,$$

die Gesamtkonzentration der Carbaminsäure durch

$$Carb = l+m+NH_2COONH_4;$$

ferner bedeutet $\%\,Carb = \frac{100\,Carb}{CO}$ den gesamten Carbaminsäuregehalt in Prozenten des gesamten Kohlensäuregehaltes.

Für die Konzentrationen der Ionen und der Hydrolyseprodukte gelten folgende Bedingungen:

Elektroneutralität der Lösung $a+g = d+2e+f+l+C$, 1)

Ammoniakdissoziation $k_3 b = af$, 2)

Erste Dissoziationsstufe der Kohlensäure $k_1 c = dg$, 3)

Zweite » » » $k_2 d = eg$, 4)

Wassergleichgewicht $k_4 = fg$. 5)

Aus 2), 4), 5) folgt für die Hydrolyse des neutralen Ammoncarbonats nach $NH_4^{\cdot}+CO_3''+H_2O = NH_4OH+HCO_3'$ die Hydrolysekonstante

$$k = bd/ae = k_4/k_2k_3, \qquad 6)$$

für die Hydrolyse des Ammonhydrocarbonats nach $NH_4^{\cdot}+$ $+HCO_3'+H_2O = NH_4OH+H_2CO_3$

$$k' = bc/ad = k_4/k_1k_3. \qquad 6\,a)$$

Die zur Carbaminsäure gehörigen Molekelarten habe ich entsprechend folgenden Reaktionsgleichungen eingeführt:

$NH_4^{\cdot}+CO_3'' = NH_2CO_2'+H_2O$, $k_6 ae = l$, 7)

$NH_4^{\cdot}+HCO_3' = NH_2COOH+H_2O$, $k_7 ad = m$. 8)

Die Dissoziationskonstante der Carbaminsäure hat dann den Wert

$$k_5 = gl/m = k_2k_6/k_7. \qquad 9)$$

Die Hydrolysekonstante ihres Ammonsalzes ist $k_4k_7/k_2k_3k_6$. Für die Reaktion $H_2CO_3+NH_3 = NH_2COOH+H_2O$ ist die Gleichgewichtskonstante

$$k_8 = m/bc = k_1k_3k_7/k_4. \qquad 9\,a)$$

Die vorstehenden Konstanten sind die scheinbaren Gleichgewichtskonstanten, die man erhält, wenn man die Summen der Konzentrationen der hydratisierten und nicht hydratisierten Formen von NH_3, CO_2 und der Carbaminsäuremolekeln einsetzt. In den folgenden Zahlenrechnungen sind nachstehende Werte benutzt: $k_3 = 1{\cdot}8 \times 10^{-5}$, $k_2 = 6 \times 10^{-11}$ (wenn nichts anderes angegeben ist[1]), $k_1 = 3 \times 10^{-7}$, $k_4 = 10^{-14}$. Daraus folgt

$$k = 100 : 10 \cdot 8 = 9{\cdot}2594, \; k' = 1 : 540.$$

Die Zahlen können als für 25° ungefähr richtig angesehen werden.[2]

Betrachtet man C als gegeben, so hat man 7 Gleichungen und 9 unbekannte Konzentrationen; es müssen daher noch 2 Konzentrationen angegeben sein. Diese können Konzentrationen einzelner Molekelarten oder auch der Gehalt an NH_3 und CO_2 sein, soweit er in Form von Ionen, freien Säuren und Basen vorhanden ist. Bezeichnet man diese Gehalte mit B (für NH_3) und A (für CO_2), so hat man die Gleichungen

$$B = a+b+l+m, \qquad 10)$$

$$A = c+d+e+l+m. \qquad 11)$$

---

[1] Als ich mich mit der hier behandelten Frage zu beschäftigen begann, begnügte ich mich damit, hinsichtlich der Konstantenwerte einen Blick in die Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth (4. Aufl., 1912) zu werfen und fand dort $k_2 = 1{\cdot}3 \times 10^{-11}$. Dieser Wert verdankt, wie Auerbach und Pick (Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt, *38*, 265 [1911]) gezeigt haben, sein Dasein nur einer unrichtigen Berechnung der Versuche von Shields durch Bodländer. Bei richtiger Berechnung führen alle Versuche zu dem zuerst von Mc. Coy (Chem. Zentr., 1903, I, 1390) angegebenen Wert 6×10^{-11}, der auch von Skrabal (Mon. f. Ch., *33*, 109 [1912]) bestätigt worden ist. Infolgedessen mußten die Rechnungen, die sich auf die Zusammensetzung der Ammoncarbonatlösungen beziehen, mit diesem richtigen Wert wiederholt werden. Es schien aber überflüssig, auch jene Rechnungen zu wiederholen, die nur zeigen sollten, inwieweit Werte voneinander abweichen, die mit genauen und mit Näherungsformeln erhalten werden, da diesbezüglich die Verhältnisse durch einen anderen Wert von k_2 nicht stark verschoben werden. Aus diesem Grund sind einige Rechnungen mit $k_2 = 1{\cdot}3 \times 10^{-11}$ mitgeteilt.

[2] k_1 wäre vielleicht bei 25° richtiger zu $3{\cdot}4 \times 10^{-7}$ anzunehmen; vgl. Wegscheider in Doelter, Handbuch der Mineralchemie, Bd. I, p. 170. Da aber die in Betracht kommenden Konstanten nicht sehr genau bekannt sind, erschien es zulässig, mit runden Zahlen zu rechnen.

Carbamatfreie Ammoncarbonatlösungen.

Dieser Fall wurde aus verschiedenen Gründen durchgerechnet. Erstens ist es nicht unwahrscheinlich, daß frische reine Lösungen von fertigem neutralen Ammoncarbonat dieser Voraussetzung ungefähr entsprechen, da die Einstellung des Carbamatgleichgewichtes Zeit braucht. Zweitens war die Rechnung dieses Falles eine Vorarbeit, um zu Schätzungen der Carbamatkonstanten zu gelangen. Drittens können die Formeln bei hydrolysierbaren Salzen aus zwei- und einwertigen Ionen Anwendung finden, die nicht einer ähnlichen Umwandlung fähig sind, wie sie beim Ammoncarbonat eintritt. Bei der Annahme, daß die Lösung carbamatfrei sei, ist $l = m = 0$ zu setzen.

Gröbste Annäherungsrechnung. Es soll jetzt angenommen werden, daß gegeben seien die Konzentrationen

$$B = a+b,\ A' = d+e. \qquad 12)$$

In der Einführung von A' liegt keine Vernachlässigung, sondern nur eine neue Wahl der gegebenen Größen. Ferner soll aber auch eine Vernachlässigung eingeführt werden, und zwar sollen f und g in Gleichung 1) neben a und $d+2e$ weggelassen werden, was für gewöhnliche Ammoncarbonatlösungen zulässig ist. Unzulässig wird diese Vernachlässigung für äußerst verdünnte Lösungen, ferner aber auch, wenn B nicht merklich größer ist als $A'+C$. Man hat nunmehr die Bedingungen 6), 12) und 1), welch letztere übergeht in $a = d+2e+C$. Hieraus folgt

$$a = A'+C+e,\ b = B-A'-C-e,\ d = A'-e \qquad 13)$$

und durch Einsetzen in 6)

$$e = \frac{[k(A'+C)+B-C]M}{2(k-1)} = \frac{[k(A'+C)+B-C]\sin^2\varphi/2}{(k-1)\cos\varphi} =$$

$$= \frac{A'[k(1+\beta)+\alpha-\beta]M}{2(k-1)}, \qquad 14)$$

wobei gesetzt ist

$$\tan^2\varphi = \frac{4(k-1)A'(B-A'-C)}{[k(A'+C)+B-C]^2} = \frac{4(k-1)(\alpha-1-\beta)}{[k(1+\beta)+\alpha-\beta]^2}$$

und

$$M = -1 + \sqrt{1+\tan^2\varphi}, \quad \alpha = B/A', \quad \beta = C/A'.$$

Hat man a, b, d und e gerechnet, so kann man auch f mit Hilfe von Gleichung 2), g mit 4), c mit 3) rechnen. In allen diesen Rechnungen steckt keine andere Vernachlässigung als die in Gleichung 1) eingeführte.

Die Gleichung 14) ist unbrauchbar, wenn $A'+C > B$ ist, da sie in diesem Fall imaginäre e-Werte gibt, aber auch für $A'+C = B$, wo sie die unmöglichen Werte $e = b = f = 0$ usw. liefert. Sie liefert daher auch noch schlechte Werte, wenn B nur wenig größer ist als $A'+C$.

M hängt nur von den Verhältnissen B/A' und C/A' ab. Für gegebene Werte dieser Verhältnisse ist e einfach proportional A'. Dasselbe gilt dann auch für a, b, c, d. Anders ausgedrückt sind die Verhältnisse e/A', a/A' usw. bei gegebenem α und β von der Verdünnung unabhängig. Hierin drückt sich der bekannte Näherungssatz[1] aus, daß der Hydrolysegrad eines Salzes aus einer schwachen Säure und einer schwachen Base von der Verdünnung unabhängig ist. Ebenso drückt sich dieser Satz dadurch aus, daß f und g bei gegebenem α und β von der Verdünnung unabhängig sind.

Ich gebe in Tabelle 3 die aus Gleichung 14) folgende, also nur näherungsweise richtige Zusammensetzung einiger Lösungen, die keine andere Säure enthalten ($C = 0$). Die undissoziierten Anteile sind natürlich je nach dem Wert von A' verschieden.

Die Ursache des Versagens der Gleichung 14) für $B \lesssim A'+C$ liegt darin, daß bei ihrer Ableitung infolge der Wahl der gegebenen Größen und der eingeführten Vernachlässigung c keine Rolle spielt, oder mit anderen Worten, daß bei der Rechnung von e nur die Hydrolyse des neutralen Ammoncarbonats berücksichtigt wird. Bei größerem CO_2-Gehalt wird aber die Hydrolyse des Ammonhydrocarbonats der Hauptvorgang. Um diesen zur Grundlage der Näherungsrechnung zu machen, wählt man B und A'' als gegeben, wobei

$$A'' = c+d. \qquad 15)$$

[1] Arrhenius, Z. physik. Ch., *5*, 18 (1890).

Tabelle 3.

a	1·25	1·5	1·75	2·0	2·5
a/A'	1·0234	1·0443	1·0650	1·0836	1·1178
b/A'	0·2266	0·4557	0·6850	0·9164	1·3822
c/A'	0 00817	0·00406	0·00269	0·00201	0·00132
d/A'	0·9766	0·9557	0·9350	0·9164	0·8822
e/A'	0·02336	0·04430	0·06496	0·08364	0·11780
$10^5 f$	0·399	0·785	1·158	1·522	2·226
$10^{10} g$	25·09	12·73	8·64	6·570	4·493
Für $A' = 1$:					
NH_4HCO_3	0·447	0·446	0·446	0·445	0·443
$(NH_4)_2CO_3$....	0·1045	0·1476	0·183	0·212	0·266
N	1·906	2·241	2·562	2·869	3·475
CO	1·560	1·598	1·632	1·659	1·710
N/CO	1·222	1·402	1·569	1·730	2·032
Für $A' = 0·1$:					
NH_4HCO_3	0·0162	0·0162	0·0162	0·0161	0·0161
$(NH_4)_2CO_3$....	0·00446	0·00610	0·00740	0·00843	0·01007
N	0·1501	0·1784	0·2060	0·2330	0·2862
CO	0·1215	0·1227	0·1239	0·1248	0·1263
N/CO	1·236	1·454	1·663	1·867	2·267
Für $A' = 0·01$:					
NH_4HCO_3	0·000589	0·000588	0·000587	0·000586	0·000583
$(NH_4)_2CO_3$....	0·000151	0·000213	0·000265	0·000306	0·000375
N	0·01339	0·01601	0·01862	0·02120	0·02633
CO	0·01082	0·01084	0·01088	0·01091	0·01097
N/CO	1·237	1·477	1·711	1·943	2·400

Ferner vernachlässigt man in Gleichung 1) nicht bloß f und g, sondern auch $2e$, welches bei großem CO_2-Gehalt klein ist. Dann geht Gleichung 1) über in

$$a = d + C \qquad 16)$$

und man erhält

$$\left.\begin{aligned}
&\text{für } B > A''(1-2k')+C(1-k'):\\
&c = \frac{[B-A''(1-2k')-C(1-k')]\,M}{2(1-k')} = \\
&\qquad = \frac{[B-A''(1-2k')-C(1-k')]\sin^2\frac{\varphi}{2}}{(1-k')\cos\varphi}\\
&\qquad = \frac{A''[\alpha-1+2k'-\beta(1-k')]\,M}{2(1-k')},\\
&\text{worin } M = -1+\sqrt{1+\tan^2\varphi};\\
&\text{für } B = A''(1-2k')+C(1-k'):\\
&c = \sqrt{\frac{k'A''(A''+C)}{1-k'}};\\
&\text{für } B < A''(1-2k')+C(1-k'):\\
&c = \frac{[A''(1-2k')+C(1-k')-B]\,M}{2(1-k')} = \\
&\qquad = \frac{[A''(1-2k')+C(1-k')-B]\cos^2\frac{\varphi}{2}}{(1-k')\cos\varphi}\\
&\qquad = \frac{A''[1-2k'+\beta(1-k')-\alpha]\,M}{2(1-k')},\\
&\text{worin } M = +1+\sqrt{1+\tan^2\varphi}\,.
\end{aligned}\right\} \quad 17)$$

In diesen Formeln ist

$$\tan^2\varphi = \frac{4k'(1-k')A''(A''+C)}{[A''(1-2k')+C(1-k')-B]^2},$$

$$\alpha = B/A'',\ \beta = C/A''.$$

Dann ergibt sich d aus 15), a aus 16), b aus 6 a), g aus 3), e aus 4), f aus 2) oder 5). In dieser Weise sind für $C = 0$ folgende Zahlen berechnet:

Tabelle 4.

B/A''	1·25	1	0·75	0·5
$a/A'' = d/A''$.	0·9929	0·9587	0·7460	0·4991
b/A''	0·2571	0·04126	0·004056	0·000921
c/A''	0·007101	0·04126	0·25405	0·5009
e/A''	0·02777	0·004456	$0·0_3438$	$0·0_4994$
$10^5 f$	0·466	0·0775	0·00979	0·00332
g	$2·146\times10^{-9}$	$1·291\times10^{-8}$	$1·022\times10^{-7}$	$3·011\times10^{-7}$
Für $A'' = 1$:				
NH_4HCO_3 ...	0·443	0·420	0·293	0·164
$(NH_4)_2CO_3$ ...	0·1104	0·0443	0·01259	0·00448
N	1·914	1·509	1·068	0·673
CO	1·581	1·469	1·306	1·169
N/CO	1·211	1·027	0·818	0·576
Fur $A'' = 0·01$:				
NH_4HCO_3 ...	$0·0_3583$	$0·0_3553$	$0·0_3386$	$0·0_3216$
$(NH_4)_2CO_3$ ...	$0·0_3160$	$0·0_4600$	$0·0_414$	$0·0_540$
N	0·013403	0·010673	0·007914	0·005224
CO	0·011021	0·010658	0·010404	0·010221
N/CO	1·216	1·001	0·761	0·511

Man sieht aus diesen Zahlen, daß eine Ammoncarbonatlösung neutral reagiert, wenn B/A'' ungefähr 0·75 oder N/CO ungefähr 0·8 ist.

Der Vergleich der Rechnungen für $\alpha = 1·25$ nach Gleichung 14) (Tabelle 3) und für $B/A'' = 1·25$ nach Gleichung 17) (Tabelle 4), die sich auf nicht genau, aber ungefähr gleiche Lösungen beziehen, zeigt, daß diese beiden Näherungsformeln für diese Zusammensetzung der Lösung immerhin roh übereinstimmende Ergebnisse liefern. Da nun Formel 14) um so richtiger ist, je größer B/A, Formel 17) dagegen, je kleiner B/A, so reicht man für eine grobe Annäherung mit diesen beiden Formeln aus. Es schien daher nicht nötig, die Formeln zu entwickeln, welche beide Hydrolysestufen des Ammoncarbonats

berücksichtigen, aber f und g in der Gleichung für die Elektroneutralität vernachlässigen. Diese Formeln würde man bekommen, wenn man der Rechnung die Gleichungen

$$a = d+2e+C,\ A = c+d+e,\ B = a+b,$$

ferner 6) und 6a) zugrunde legt. Man kommt dann selbstverständlich schon auf eine Gleichung von mehr als zweitem Grade.

Man kann die Gleichungen 14) und 17) auch noch in einer anderen Weise benutzen. Setzt man in ihnen nicht A', beziehungsweise A'' ein, sondern statt dieser Größen $A = c+d+e$, so erhält man ebenfalls Näherungswerte, die aber außer den schon angegebenen Vernachlässigungen noch die enthalten, daß in Gleichung 11) c, beziehungsweise e neben d weggelassen wird.

Genauere Annäherungsrechnung. Gegeben seien A und B [Gleichungen 10), 11)]. In der Gleichung für die Elektroneutralität sollen aber nicht mehr f und g vernachlässigt werden, sondern nur jene aus dem Wasser entstehende Ionenart, welche in geringerer Menge da ist. Es sollen hier nur die gewöhnlichen alkalisch reagierenden Ammoncarbonatlösungen behandelt, also g vernachlässigt werden. Demgemäß wird Gleichung 1) ersetzt durch

$$a = d+2e+f+C. \qquad 18)$$

Aus 10), 11), 18), 5) folgt

$$a = B-b,\ c = A-d-e, \qquad 19)$$

$$f = B-C-b-d-2e,\ g = k_4/(B-C-b-d-2e); \qquad 20)$$

aus 4) folgt

$$b = B-C-d-2e-k_4 e/k_2 d. \qquad 21)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung können auch a, f und g lediglich durch die Unbekannten d und e ausgedrückt werden. Durch Einsetzen in 3) erhält man dann eine quadratische Gleichung, deren Lösung ist:

$$d = k_1 e\, M/2\, k_2 = k_1 e \sin^2 \frac{\varphi}{2} / k_2 \cos \varphi, \qquad 22)$$

worin $M = -1+\sqrt{1+\tan^2\varphi}$, $\tan^2\varphi = 4k_2(A-e)/k_1e$. Hiermit folgt

$$f = 2k_4/k_1M. \qquad 23)$$

Aus Gleichung 2) folgt dann

$$F=0=k_3\left[B-C-2e-\frac{k_1eM}{2k_2}-\frac{2k_4}{k_1M}\right]-$$
$$-\frac{2k_4}{k_1M}\left[C+2e+\frac{2k_4}{k_1M}+\frac{k_1eM}{2k_2}\right]. \qquad 24)$$

Zur Auflösung dieser Gleichung nach Newton braucht man die Ausdrücke

$$F' = -2k_3-\frac{k_3k_1M}{2k_2}-\frac{4k_4}{k_1M}-\frac{k_4}{k_2}+$$
$$+\frac{dM}{de}\left[\frac{2k_4}{k_1M^2}\left(k_3+C+\frac{4k_4}{k_1M}\right)-e\left(\frac{k_1k_3}{2k_2}-\frac{4k_4}{k_1M^2}\right)\right],$$
$$\frac{dM}{de} = -\frac{2k_2A\cos\varphi}{k_1e^2} = -\frac{2k_2A}{k_1e^2(M+1)}.$$

Ist e ausgerechnet, so liefern die Gleichungen 22), 21), 23), 5), 3), 19) der Reihe nach d, b, f, g, c, a. Diese Formeln geben, wie das folgende Zahlenbeispiel zeigt, meist eine völlig ausreichende Annäherung. Für $B/A > 1{\cdot}4$ wird allerdings für die meisten Zwecke schon Gleichung 14) ausreichen. Für Werte von B/A zwischen 1 und $1{\cdot}4$ wird Formel 22) besonders geeignet sein, da in diesem Bereich die Gleichungen 14) und 17) weniger genau, aber f noch wesentlich größer als g ist. Für $B/A < 1$ dürfte sie nicht mit Vorteil anwendbar sein.

Rechnung ohne Vernachlässigungen. Diese Rechnung ist sehr umständlich und erfordert das Vorliegen ziemlich genauer Näherungswerte, die man nach den im vorstehenden gegebenen Formeln erhalten kann. Sind A und B gegeben, so kann man in folgender Weise vorgehen. Aus 10), 5), 1) und 11) erhält man

$$a = B-b,\ f = k_4/g,\ d = B-C-b-2e+g-k_4/g,$$
$$c = A-B+C+b+e-g+k_4/g. \qquad 25)$$

Setzt man diese Werte in 2) ein, so erhält man

$$b = k_4 B/(k_3 g + k_4). \tag{26}$$

Setzt man

$$M = g\left(1 + \frac{k_3 B}{k_3 g + k_4}\right) - C - \frac{k_4}{g},$$

so folgt aus 3)

$$e = \frac{(k_1 + g) M - k_1 A}{k_1 + 2g}. \tag{27}$$

Zur Berechnung von g erhält man aus 4)

$$F = 0 = k_2 (M - 2e) - eg. \tag{28}$$

Diese Gleichung ist nach Newton aufzulösen und dabei das dem angenommenen Näherungswert von g entsprechende e nach Gleichung 27) einzusetzen. Zur Auflösung braucht man die Ausdrücke

$$F' = k_2 N - e - \frac{de}{dg}(g + 2k_2),$$

$$N = dM/dg = k_3 k_4 B/(k_3 g + k_4)^2 + k_4/g^2 + 1,$$

$$\frac{de}{dg} = \frac{1}{k_1 + 2g}[(k_1 + g) N + M - 2e].$$

Wenn g gerechnet ist, erhält man e aus 27), b aus 26), a, f, d aus 25), c aus 3).

Zahlenbeispiel. Um zu zeigen, wie groß die durch die Näherungsformeln erreichte Annäherung ist, habe ich für den als Vorarbeit für die Berücksichtigung des Carbamatgleichgewichtes wichtigen Fall $C = 0$, $B = 2A$ die Rechnung nach allen drei Formeln durchgeführt, und zwar mit $k_2 = 1 \cdot 3 \times 10^{-11}$. Der Vergleich der erhaltenen Zahlen mit Tabelle 3 gestattet nebenbei den Einfluß einer Änderung des Wertes von k_2 zu beurteilen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Man sieht, daß die Näherungsformeln bei $B = 2A$ recht genau sind. Insbesondere reicht Gleichung 24) völlig aus, für $A = 0 \cdot 01$ sogar Gleichung 14) (den Wert von d allenfalls ausgenommen). Die Fehler der letzteren Gleichung sind übrigens auch bei $A = 1$ noch recht unbedeutend. Für kleinere Werte von B/A werden die Fehler der Näherungsformeln allerdings größer.

Tabelle 5.

($k_2 = 1{\cdot}3 \times 10^{-11}$).

	a	b	c	d	e	$10^5 f$	$10^{10} g$
			$A = 1$				
Nach Gleichung 14).....	1·02191	0·97809	0·00189	0·97809	0·021906	1·723	5·804
» » 24).....	1·02012	0·97988	0·00188	0·97622	0·021941	1·729	5·784
			$A = 0{\cdot}1$				
Nach Gleichung 14).....	0·102191	0·097809	$0{\cdot}0_3189$	0·097809	0·0021906	1·723	5·804
» » 24).....	0·102023	0·097977	$0{\cdot}0_3188$	0·097618	0·0021939	1·729	5·784
» » 28).....	0·102021	0·097979	$0{\cdot}0_31882$	0·097617	0·0021936	1·7286	5·7849
			$A = 0{\cdot}01$				
Nach Gleichung 14).....	0·0102191	0·0097809	$0{\cdot}0_41189$	0·0097809	$0{\cdot}0_321906$	1·723	5·804
» » 24).....	0·0102168	0·0097832	$0{\cdot}0_41888$	0·0097622	$0{\cdot}0_32187$	1·7234	5·8028
» » 28).....	0·0102171	0·0097829	$0{\cdot}0_41888$	0·0097624	$0{\cdot}0_321874$	1·7235	5·8021

Zur Hydrolyse binärer Salze.

Der einfachere Fall der Hydrolyse binärer Salze aus schwachen Elektrolyten scheint bisher immer nur näherungsweise berechnet worden zu sein. Es sollen daher hier die Formeln für seine vollständige Durchrechnung angegeben werden.

Hat das Salz die Formel SB und die Ionen S', $B\cdot$, so hat man, abgesehen vom undissoziierten Salz, die Molekelarten

	$B\cdot$	$B\,OH$	$S\,H$	S'	OH'	$H\cdot$
Konzentration...	a	b	c	d	f	g

und die Bedingungsgleichungen

$$k_1 c = dg,\ k_3 b = af,\ k_4 = fg,\ a+g = d+f. \qquad 29)$$

Es seien gegeben

$$A = c+d,\ B = a+b. \qquad 30)$$

Näherungsweise Auflösung. Bei Salzen schwacher Säuren und Basen können in der Gleichung für die Elektroneutralität wieder f und g vernachlässigt werden. Unter Benutzung der Hydrolysenkonstante $k = bc/ad = k_4/k_1 k_3$ erhält man

$$a = d = A-c,\ b = B-A+c, \qquad 31)$$

$$c = \frac{B+A(2k-1)}{2(k-1)}\left(1-\sqrt{1-\frac{4k(k-1)A^2}{[B+A(2k-1)]^2}}\right). \qquad 32)$$

In zwei Fällen wird dieser Ausdruck unbestimmt. Für $B = A(1-2k)$ ist

$$c = A\sqrt{\frac{k}{1-k}}, \qquad 33)$$

für $k = 1$

$$c = A^2/(A+B). \qquad 34)$$

Aus c ergibt sich a, b, d nach 31), dann f und g nach 29). Endlich sind die undissoziierten Anteile zu schätzen.

Ist nur die Säure oder nur die Base schwach, so ist die gleichzeitige Vernachlässigung von f und g unzulässig. Man kann in diesem Fall die bekannten Näherungsformeln benutzen,

welche voraussetzen, daß entweder die freie Säure oder die freie Base völlig dissoziiert ist. In den hier gebrauchten Bezeichnungen lauten sie:

1. Säure stark, Base schwach. Man vernachlässigt c und f und setzt $k = bg/a = k_4/k_3$, $d = a+g$. Daraus folgt

$$a = \frac{A+B+k}{2}\left(1-\sqrt{1-\frac{4AB}{(A+B+k)^2}}\right) =$$

$$= \frac{A+B+k}{2}\left(1-\sqrt{\frac{(A-B)^2+2k(A+B)+k^2}{(A+B+k)^2}}\right),$$

$$b = B-a,\quad d = A,\quad g = A-a \qquad 35)$$

Die zweite Form der Gleichung für a ist bei geringer Hydrolyse zu wählen.

2. Säure schwach, Base stark. Man vernachlässigt b und g und setzt $k = cf/d = k_4/k_1$, $a = d+f$. Daraus folgt

$$d = \frac{A+B+k}{2}\left(1-\sqrt{1-\frac{4AB}{(A+B+k)^2}}\right),$$

$$a = B,\ c = A-d,\ f = B-d. \qquad 36)$$

Genauer (wahrscheinlich so genau, daß die ganz strenge Rechnung entbehrlich wird) wird man in diesen beiden Fällen rechnen, wenn man c oder b nicht vernachlässigt, sondern nur die Gleichung für die Elektroneutralität wie früher vereinfacht. Die Formeln können so abgeleitet werden, wie bei der genaueren Näherungsrechnung für Ammoncarbonat, führen aber auch in diesem einfachen Fall schon auf Gleichungen dritten Grades. Ich führe sie daher nicht an, mache aber immerhin darauf aufmerksam, daß sie vermutlich rechnerisch wesentlich bequemer sein werden als die folgenden strengen Formeln.

Genaue Rechnung. Man erhält

$$b = \frac{k_4 B}{k_3 g+k_4},\quad a = \frac{k_3 g B}{k_3 g+k_4},\quad d = \frac{k_3 g B}{k_3 g+k_4}+g-\frac{k_4}{g},$$

$$c = A-d,\ f = \frac{k_4}{g}. \qquad 37)$$

g ist zu berechnen aus

$$F = 0 = k_1 A - (k_1 + g)[k_3 g B/(k_3 g + k_4) + g - k_4/g]. \quad 38)$$

Für die Rechnung nach Newton braucht man den Differentialquotienten

$$F' = -\left\{\frac{k_3 g B}{k_3 g + k_4} + g - \frac{k_4}{g} + (k_1 + g)\left[\frac{k_3 k_4 B}{(k_3 g + k_4)^2} + 1 + \frac{k_4}{g^2}\right]\right\}.$$

Selbstverständlich lassen sich auch die Formeln dieses Abschnittes ohne Schwierigkeit auf den Fall erweitern, daß noch eine starke, als vollständig dissoziiert zu betrachtende Säure oder auch Base zugesetzt wird.

Zur Theorie der Puffergemische: Wasserstoff- und Hydroxylionenkonzentration bei der Hydrolyse der Salze aus schwachen Elektrolyten.

Die übliche näherungsweise Behandlung der Hydrolyse der Salze aus schwachen Säuren und Basen führt bekanntlich zu dem Ergebnis, daß der Hydrolysegrad von der Verdünnung unabhängig ist. Daraus folgt ohne weiteres eine Erscheinung, auf die schon Tizard[1] hingewiesen hat, nämlich die, daß die Konzentration der Wasserstoff- und Hydroxylionen von der Verdünnung nicht abhängt. Die Unabhängigkeit des Hydrolysegrades von der Verdünnung verlangt, daß in den Gleichungen 2), 3), 4) und 29) die Verhältnisse a/b, d/c und e/d von der Verdünnung unabhängig sind. Daraus folgt aber sofort die Konstanz von f und g. In Wirklichkeit ist diese Konstanz allerdings nicht vorhanden, ebensowenig wie die Unabhängigkeit des Hydrolysegrades von der Verdünnung; sie wird insbesondere durch das Auftreten der undissoziierten Salze gestört. Tizard hat zwar geglaubt, nachweisen zu können, daß die Konstanz der Wasserstoffionenkonzentration für jede Verdünnung gilt, unabhängig von der Menge des undissoziierten Salzes. Dieser Beweis ist aber unrichtig. Denn er hat dabei vorausgesetzt, daß die freie undissoziierte Säure und die freie undissoziierte Base in gleicher

[1] Trans. chem. soc., *97*, 2493 (1910).

Menge auftreten. Aus den Formeln 37) ist aber ersichtlich, daß dies auch für die reinen Salze ($A = B$) nicht der Fall ist; vielmehr erhält man in diesem Fall $c = b+f-g$. Richtig wird die Annahme Tizard's nur für neutrale Lösungen ($f = g$).[1]

Betrachtet man zunächst binäre Elektrolyte unter der Annahme, daß kein undissoziiertes Salz auftritt, so wird beim Verdünnen das Verhältnis B/A [diese Größen durch Gleichung 30) definiert] nicht verändert. Aus den Näherungsgleichungen 32) bis 34) sieht man, daß dann c/A einen konstanten Wert hat und daher auch a/A, b/A, d/A. Hierin drückt sich die annähernde Unabhängigkeit des Hydrolysegrades von der Verdünnung aus, die, wie schon erwähnt, die Unabhängigkeit der Wasserstoff- und daher auch der Hydroxylionenkonzentration zur notwendigen Folge hat. Sie gilt, wie man sieht, sofern kein undissoziiertes Salz auftritt, auch bei Gegenwart eines Überschusses von Säure oder Base. Dabei ist nichts vernachlässigt als f und g in der Gleichung für die Elektroneutralität, eine Vernachlässigung, die bei Lösungen, deren Konzentration mindestens 10^{-3} ist, keinen erheblichen Fehler bewirken kann.

Wenn man aber auch das Auftreten der undissoziierten Salze berücksichtigt, so sind B und A nicht mehr die Gesamtkonzentrationen der Base und Säure in der Lösung. Diese sind vielmehr auszudrücken durch $B+U = B'$ und $A+U = A'$ und diese Summen, multipliziert mit dem Volum V, bleiben bei der Verdünnung konstant. Je stärker verdünnt wird, desto kleiner wird UV und desto größer AV und BV. Sind A und B nicht gleich, so ändert sich ihr Verhältnis und damit die Wasserstoffionenkonzentration. Aber auch wenn sie gleich sind, tritt keine Unabhängigkeit der Hydrolyse von der Verdünnung auf. In diesem Fall sind zwar c/A usw. annähernd konstant, d. h. die Konzentrationen der Hydrolyseprodukte in Bruchteilen des nicht undissoziiert vorhandenen Salzes. Aber da das Verhältnis zwischen undissoziiertem und gesamtem Salz sich ändert, sind die Hydrolyseprodukte nicht ein kon-

[1] Siehe das Folgende.

g ist zu berechnen aus

$$F = 0 = k_1 A - (k_1 + g)[k_3 g B/(k_3 g + k_4) + g - k_4/g]. \quad 38)$$

Für die Rechnung nach Newton braucht man den Differentialquotienten

$$F' = -\left\{\frac{k_3 g B}{k_3 g + k_4} + g - \frac{k_4}{g} + (k_1 + g)\left[\frac{k_3 k_4 B}{(k_3 g + k_4)^2} + 1 + \frac{k_4}{g^2}\right]\right\}.$$

Selbstverständlich lassen sich auch die Formeln dieses Abschnittes ohne Schwierigkeit auf den Fall erweitern, daß noch eine starke, als vollständig dissoziiert zu betrachtende Säure oder auch Base zugesetzt wird.

Zur Theorie der Puffergemische: Wasserstoff- und Hydroxylionenkonzentration bei der Hydrolyse der Salze aus schwachen Elektrolyten.

Die übliche näherungsweise Behandlung der Hydrolyse der Salze aus schwachen Säuren und Basen führt bekanntlich zu dem Ergebnis, daß der Hydrolysegrad von der Verdünnung unabhängig ist. Daraus folgt ohne weiteres eine Erscheinung, auf die schon Tizard[1] hingewiesen hat, nämlich die, daß die Konzentration der Wasserstoff- und Hydroxylionen von der Verdünnung nicht abhängt. Die Unabhängigkeit des Hydrolysegrades von der Verdünnung verlangt, daß in den Gleichungen 2), 3), 4) und 29) die Verhältnisse a/b, d/c und e/d von der Verdünnung unabhängig sind. Daraus folgt aber sofort die Konstanz von f und g. In Wirklichkeit ist diese Konstanz allerdings nicht vorhanden, ebensowenig wie die Unabhängigkeit des Hydrolysegrades von der Verdünnung; sie wird insbesondere durch das Auftreten der undissoziierten Salze gestört. Tizard hat zwar geglaubt, nachweisen zu können, daß die Konstanz der Wasserstoffionenkonzentration für jede Verdünnung gilt, unabhängig von der Menge des undissoziierten Salzes. Dieser Beweis ist aber unrichtig. Denn er hat dabei vorausgesetzt, daß die freie undissoziierte Säure und die freie undissoziierte Base in gleicher

[1] Trans. chem. soc., *97*, 2493 (1910).

Menge auftreten. Aus den Formeln 37) ist aber ersichtlich, daß dies auch für die reinen Salze ($A = B$) nicht der Fall ist; vielmehr erhält man in diesem Fall $c = b+f-g$. Richtig wird die Annahme Tizard's nur für neutrale Lösungen ($f = g$).[1]

Betrachtet man zunächst binäre Elektrolyte unter der Annahme, daß kein undissoziiertes Salz auftritt, so wird beim Verdünnen das Verhältnis B/A [diese Größen durch Gleichung 30) definiert] nicht verändert. Aus den Näherungsgleichungen 32) bis 34) sieht man, daß dann c/A einen konstanten Wert hat und daher auch a/A, b/A, d/A. Hierin drückt sich die annähernde Unabhängigkeit des Hydrolysegrades von der Verdünnung aus, die, wie schon erwähnt, die Unabhängigkeit der Wasserstoff- und daher auch der Hydroxyhonenkonzentration zur notwendigen Folge hat. Sie gilt, wie man sieht, sofern kein undissoziiertes Salz auftritt, auch bei Gegenwart eines Überschusses von Säure oder Base. Dabei ist nichts vernachlässigt als f und g in der Gleichung für die Elektroneutralität, eine Vernachlässigung, die bei Lösungen, deren Konzentration mindestens 10^{-3} ist, keinen erheblichen Fehler bewirken kann.

Wenn man aber auch das Auftreten der undissoziierten Salze berücksichtigt, so sind B und A nicht mehr die Gesamtkonzentrationen der Base und Säure in der Lösung. Diese sind vielmehr auszudrücken durch $B+U = B'$ und $A+U = A'$ und diese Summen, multipliziert mit dem Volum V, bleiben bei der Verdünnung konstant. Je stärker verdünnt wird, desto kleiner wird UV und desto größer AV und BV. Sind A und B nicht gleich, so ändert sich ihr Verhältnis und damit die Wasserstoffionenkonzentration. Aber auch wenn sie gleich sind, tritt keine Unabhängigkeit der Hydrolyse von der Verdünnung auf. In diesem Fall sind zwar c/A usw. annähernd konstant, d. h. die Konzentrationen der Hydrolyseprodukte in Bruchteilen des nicht undissoziiert vorhandenen Salzes. Aber da das Verhältnis zwischen undissoziiertem und gesamtem Salz sich ändert, sind die Hydrolyseprodukte nicht ein kon-

[1] Siehe das Folgende.

stanter Bruchteil des gesamten Salzes. Der Hydrolysegrad und die Konzentration der Wasserstoffionen sind daher nur in verdünnten Lösungen, in denen der Gehalt an undissoziiertem Salz vernachlässigt werden kann, von der Verdünnung annähernd unabhängig.

Man kann dies auch in folgender Weise mit Hilfe der ohne Vernachlässigung abgeleiteten Gleichung 38) sehen. Führt man in diese die Gesamtkonzentrationen von Säure und Base ein, indem man setzt: $A = A' - U$, $B = B' - U$, so erhält man

$$k_1 - (k_1 + g)\left[\frac{k_3 g (B' - U)}{(k_3 g + k_4)(A' - U)} + \frac{g - k_4/g}{A' - U}\right] = 0. \qquad 39)$$

Die Wasserstoffionenkonzentration g und der Hydrolysegrad werden nur von der Verdünnung unabhängig, wenn U herausfällt und A' und B' nur in Form des von der Verdünnung unabhängigen Verhältnisses B'/A' vorkommen. Diese Größen treten in beiden Gliedern der großen Klammer auf. Der Einfluß der Verdünnung auf das erste Glied verschwindet, wenn $U = 0$, also bei unendlicher Verdünnung, oder wenn $A' = B'$. Die Unabhängigkeit der $H^{\cdot}$-Konzentration von der Verdünnung gilt daher in der Lösung des reinen Salzes genauer als bei Gegenwart eines Überschusses von Säure oder Base.

Außerdem bedingt aber auch das zweite Glied eine Abhängigkeit des g von der Verdünnung, die, wie man nunmehr sieht, auch in den größten Verdünnungen nicht verschwindet, da selbst für $U = 0$ das von der Verdünnung abhängige A' im Nenner stehen bleibt. Damit die durch das zweite Glied bedingte Abhängigkeit von der Verdünnung verschwindet, muß $g = k_4/g = f$, also die Lösung neutral sein. Das ist der Fall in einer unendlich verdünnten Lösung, für eine nicht unendlich verdünnte Lösung aber mit Rücksicht auf die aus dem ersten Glied folgende Bedingung $A' = B'$ (daher auch $A = B$) streng und unabhängig von der Verdünnung nur, wenn $k_1 = k_3$ ist [Gleichung 29), 30)]. Streng gilt daher die Unabhängigkeit des Hydrolysegrades und der Wasserstoffionenkonzentration von der Verdünnung nur für binäre Salze, deren Säure und Base gleiche Dissoziationskonstante haben,

und zwar nur bei Abwesenheit eines Überschusses von Säure und Base.

Bei ternären Salzen sind die Bedingungen für das Auftreten einer von der Verdünnung unabhängigen Wasserstoffionenkonzentration noch ungünstiger, weil zwei verschiedene undissoziierte Salze in Betracht kommen. Wie die Gleichungen 14), 17) und die damit zusammenhängenden zeigen, sind a/A, b/a, c/A, d/A, e/A, f und g von der Verdünnung annähernd unabhängig, wenn das Verhältnis B/A und bei Gegenwart eines anderen Salzes auch C/A konstant gehalten wird. Tatsächlich ändern sich aber letztere Verhältnisse beim Verdünnen einer konzentrierten Lösung ziemlich stark. Welchen Einfluß dies auf den Hydroxylionengehalt einer Ammoncarbonatlösung hat, kann leicht an der Hand der im vorigen gegebenen Zahlenbeispiele überblickt werden.

Wir betrachten die Lösung $A' = 1$, $B = 2$ (Tabelle 3). Die Gesamtkonzentration des NH_3 ist 2·869, die des CO_2 1·659, das Verhältnis N/CO 1·73, die Hydroxylionenkonzentration $f = 1{\cdot}522 \times 10^{-5}$. Beim Verdünnen bleibt das Verhältnis N/CO ungeändert. Für die Lösung, welche das gleiche Verhältnis zeigt, aber $A = 0{\cdot}01$ entspricht, findet man durch Interpolation aus Tabelle 3 ungefähr $N = 0{\cdot}01881$, $CO = 0{\cdot}01088$, $10^5 f = 1{\cdot}186$. Beim Verdünnen der Lösung mit $N = 2{\cdot}869$, $CO = 1{\cdot}659$ auf das 153fache ändert sich also die Hydroxylionenkonzentration von $1{\cdot}522 \times 10^{-5}$ auf $1{\cdot}186 \times 10^{-5}$ oder um 22%. Diese starke Veränderung wird dadurch hervorgerufen, daß das undissoziierte Salz hauptsächlich NH_4HCO_3 ist, also in seiner Zusammensetzung stark von der Zusammensetzung des gesamten gelösten Salzes abweicht.

Geht man von der verdünnteren Lösung mit $A = 0{\cdot}1$, $B = 0{\cdot}2$ aus, welche $N = 0{\cdot}233$, $CO = 0{\cdot}1248$, $10^5 f = 1{\cdot}522$ hat, so kommt man durch Verdünnen auf das 11·5fache auf eine Lösung mit $N = 0{\cdot}02035$, $CO = 0{\cdot}1090$, $10^5 f = 1{\cdot}403$; die Änderung von f beträgt also weniger als 8%.

Weniger veränderlich ist der OH'-Gehalt bei den Lösungen mit $B/A'' = 1$ (Tabelle 4), bei denen das undissoziierte Salz ungefähr die Zusammensetzung des gelösten hat. Geht man von der Lösung mit $A'' = B = 1$ aus ($N = 1{\cdot}509$, $CO = 1{\cdot}469$), so liefert sie beim Verdünnen auf das 137fache eine Lösung mit $N = 0{\cdot}01100$, $CO = 0{\cdot}01070$; $10^7 f$ ändert sich von 7·746 auf 9·62 oder um 12·4%. Die Änderung geht in entgegengesetzter Richtung wie bei den Lösungen mit $B = 2A$. Es liegt der unerwartete Fall vor, daß eine alkalische Lösung durch Verdünnen stärker alkalisch wird. Bei der Hydrolyse der Salze aus starken Basen und schwachen Säuren ist das bekanntlich (entgegen einer bisweilen zu findenden Meinung)

nicht der Fall. Denn bei ihnen nimmt zwar der Hydrolysegrad mit steigender Verdünnung zu, aber die Konzentration der Hydroxylionen nimmt ab.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß man passend gewählte Salze aus schwachen Säuren und schwachen Basen verwenden kann, um auch ohne genaue Herstellung einer bestimmten Konzentration bestimmte Wasserstoffionenkonzentrationen ziemlich annähernd zu reproduzieren.

Sind A und B verschieden, so hat man den Fall der gewöhnlich gebrauchten Puffermischungen. Die im vorstehenden gegebenen Formeln können daher dazu dienen, ihren Wasserstoffionengehalt zu berechnen.

Ammoncarbonatlösungen nach Einstellung des Carbamatgleichgewichtes.

Die erste Aufgabe war, die Konstanten der Carbonat-Carbamatgleichgewichte [k_6 und k_7 in Gleichung 7) und 8)] zu ermitteln. Die Versuche haben gezeigt, daß der Carbamatgehalt mit steigender Konzentration der Lösung stark zunimmt. Diese Zunahme hat zwei Ursachen.

In verdünnten Ammoncarbonatlösungen, in denen nach den Versuchen wenig Carbamat da ist und die Konzentrationen der undissoziierten Salze gering sind, wachsen a, d, e ungefähr proportional der Konzentration des Ammoncarbonats [Gleichungen 13) bis 17)]. l und m sind aber den Produkten ae und ad proportional und wachsen daher ungefähr mit dem Quadrat der Ammoncarbonatkonzentration. Diese Ursache bewirkt auch in konzentrierteren Lösungen ein starkes Anwachsen des Carbamats, wenn auch in diesen nicht auf eine quadratische Beziehung geschlossen werden kann. Für die Gesamtmenge des ionisierten und hydrolysierten Carbamats hat man

$$l+m = k_6 ae + k_7 ad = ad\,(k_2 k_6/g + k_7) = adK. \qquad 40)$$

K ist konstant, solange g als konstant betrachtet werden kann. In verdünnten Lösungen, in denen das undissoziierte Ammoncarbamat vernachlässigt werden kann, kann man daher k_6 und k_7 bei gegebenem A/B beliebig wählen, wenn nur die Bedingung $k_2 k_6/g + k_7 = K$ erfüllt ist, wobei K einen bestimmten Wert hat.

Die zweite Ursache für das Ansteigen des Carbamatgehaltes mit der Konzentration, die Bildung von undissoziiertem Ammoncarbamat, ändert diesen Sachverhalt: Die Menge des undissoziierten Ammoncarbamats steigt nur mit l an und ist von m unabhängig. Ist daher $k_6 = 0$, so wird kein undissoziiertes Ammoncarbamat gebildet und die Vermehrung des Carbamats lediglich durch das starke Anwachsen von m bewirkt. Ist dagegen k_6 von Null verschieden, so muß der Carbamatgehalt stärker anwachsen, da nun auch der Einfluß des undissoziierten Carbamats hinzukommt.

Die Tatsache, daß die Carbaminsäure in saurer Lösung nicht beständig ist, legte die Vermutung nahe, daß die undissoziierte Carbaminsäure nicht existenzfähig sei. Dann müßte $m = 0$, $k_7 = 0$ sein. Hieraus würde folgen, daß die Dissoziationskonstante der Carbaminsäure [Gleichung 9)] sehr groß ist. Da die Carbaminsäure nach allen Analogien eine schwache Säure sein muß, war diese Folgerung bedenklich. Immerhin war aber die erwähnte Vermutung nicht unmöglich, da es vielleicht genügte, wenn die Konstante zwar groß gegenüber denen der Kohlensäure, aber an sich doch noch klein angenommen wurde, und dies schien wegen der bereits erwähnten, bisweilen auftretenden negativierenden Wirkung der Aminogruppe nicht unzulässig. Die Annahme mußte aber fallen gelassen werden. Denn es zeigte sich, daß sie ein zu rasches Ansteigen des Carbamatgehaltes mit der Konzentration ergibt. Versuche, sowohl k_6 als k_7 endlich zu wählen, gaben ebenfalls ein zu rasches Ansteigen. Mit den Versuchen steht vielmehr die Annahme im Einklang, daß in der Lösung nur undissoziierte Carbaminsäure, aber keine ionisierte und daher auch kein undissoziiertes Ammoncarbamat vorhanden ist. Es ist also $k_6 = 0$ zu setzen, während sich $k_7 = 2 \cdot 7$ ergab. Es soll damit nicht gesagt werden, daß k_6 keinen endlichen Wert habe. Aber er muß so klein sein, daß er näherungsweise vernachlässigt werden kann. Die Dissoziationskonstante der Carbaminsäure muß daher sehr klein sein.

Der angegebene Wert von k_7 ist nur als vorläufiger Wert zu betrachten, da die zugrunde liegenden Versuche von

Fenton, sowie Burrows und Lewis nicht sehr gut übereinstimmen.

Es hat sich gezeigt, daß auch die Annahme $k_6 = 0$ zu erklären vermag, daß die Carbaminsäure in saurer Lösung nicht beständig ist. In dieser geht die Kohlensäure größtenteils in den undissoziierten Zustand über. In Gleichung 8) ist dann d sehr klein und daher auch m.

Im folgenden sind die verwendeten Formeln mitgeteilt mit Ausnahme der auf $k_7 = 0$ bezüglichen, da diese doch dem Fall des Carbonat-Carbamatgleichgewichtes nicht entsprechen.

Näherungsrechnung für alkalische Lösungen und endliche Werte von k_6 und k_7.[1] Es wurde wieder A und B als gegeben angenommen [Gleichung 10), 11)], aber in Gleichung 11) c vernachlässigt. Das ist in alkalisch reagierenden Lösungen zulässig, weil in ihnen sehr wenig undissoziierte Kohlensäure vorhanden ist. Ebenso wie bei der Näherungsrechnung für reine Ammoncarbonatlösungen kann man auch A als durch $A = d+e+l+m$ definiert betrachten. Dann liegt in der Gleichung für A keine Vernachlässigung. Trotzdem wird aber der Ansatz ebenso wie bei reinen Ammoncarbonatlösungen für $B \sim A+C$ unbrauchbar. Ferner wurde in der Gleichung 1) f und g vernachlässigt. Das ist zulässig, solange je eine der anderen Konzentrationen dagegen groß ist. Hierdurch wird die Anwendung der Formeln für außerordentlich verdünnte Lösungen ausgeschlossen. Als Gleichgewichtsbedingungen waren dann 6) bis 8) zu benutzen. Die Gegenwart des Anions einer starken Säure, welche die Formeln nicht wesentlich verwickelter macht, wurde wieder durch die Größe C eingeführt.

Drückt man in 1) l durch 7) aus, so folgt

$$a = \frac{C+d+2e}{1-k_6 e}, \quad l = \frac{k_6 e(C+d+2e)}{1-k_6 e},$$

$$m = \frac{k_7 d(C+d+2e)}{1-k_6 e}. \qquad 41)$$

[1] Auch gültig für $k_6 = 0$.

Aus 10) folgt dann

$$b = B - \frac{(C+d+2e)(1+k_6 e+k_7 d)}{1-k_6 e}, \qquad 42)$$

aus 11)

$$d = \frac{1+k_7 C+2k_7 e}{2k_7}\left(-1+\sqrt{1+\frac{4k_7[A-e-k_6 e(A+C+e)]}{(1+k_7 C+2k_7 e)^2}}\right). \qquad 43)$$

Hierdurch sind alle Unbekannten auf e zurückgeführt. Dieses ergibt sich dann aus

$$F = 0 = ke(C+d+2e) - Bd(1-k_6 e) + \\ + d(C+d+2e)(1+k_6 e+k_7 d). \qquad 44)$$

In dieser Gleichung ist selbstverständlich d aus 43) einzusetzen. Für ihre Auflösung nach Newton braucht man die Ausdrücke

$$\frac{\partial d}{\partial e} = -\frac{1+2k_7 d+k_6(A+C+2e)}{1+k_7(C+2d+2e)},$$

$$F' = k(C+4e)+[k+k_6(B+C)+2]d+4k_6 de+(2k_7+k_6)d^2 \\ + \frac{\partial d}{\partial e}\{-B+C+e[k+2+k_6(B+C)]+2k_6 e^2+ \\ +2(1+k_7 C)d+(2k_6+4k_7)de+3k_7 d^2\}.$$

Ist e berechnet, so ergeben sich a, b, d, l, m aus vorstehenden Formeln, g aus 4), f aus 5), c aus 3).

Weder d noch F sind homogene Funktionen von Konzentrationen. Daraus folgt, daß die Konzentrationen, ausgedrückt in Bruchteilen von A, selbst bei näherungsweiser Berechnung nicht von der Verdünnung unabhängig sind. Diese Abweichung von dem Verhalten reiner Ammoncarbonatlösungen ist eine Folge des Carbaminsäuregleichgewichtes und bleibt auch bei $k_6 = 0$ bestehen.

Viel einfacher wird die Rechnung, wenn man a und d als bekannt annimmt. Man erhält dann

$$e = (a-d-C)/(2+k_6 a). \qquad 45)$$

Dann folgen b, l, m aus 6), 7), 8). Aus 3) und 4) folgt ferner $c = k_2 d^2/k_1 e$.

Man kann auch statt a und d d und e willkürlich wählen. Da die Wasserstoffionenkonzentration durch d und e festgelegt ist [Gleichung 4)], kann man so leicht die Zusammensetzung der Lösungen von bestimmter Wasserstoffionenkonzentration ausrechnen. a ergibt sich dann aus Gleichung 41) und daraus die übrigen Konzentrationen.

Näherungsrechnung für saure Lösungen. Da die Carbaminsäure eine schwache Säure sein muß, kann sie in sauren Lösungen jedenfalls als undissoziiert angenommen und daher l vernachlässigt werden, auch wenn sich zeigen sollte, daß k_6 im allgemeinen nicht gleich Null gesetzt werden darf.

Handelt es sich um Lösungen, die nur infolge großen Kohlensäuregehaltes sauer sind, so sind folgende Gleichungen zu benutzen: 10) in der Form $B = a+b+m$, 11) in der Form $A = c+d+m$ (mit Vernachlässigung von e), 1) in der Form $a = d+C$, ferner 6 a) und 8). Daraus folgt

$$m = k_7 d(d+C), \quad b = B-(d+C)(1+k_7 d),$$
$$c = A-d[1+k_7(d+C)]. \qquad 46)$$

Zur Berechnung von d hat man

$$F = 0 = k' d(d+C)-[B-(d+C)(1+k_7 d)]\cdot$$
$$\cdot\{A-d[1+k_7(d+C)]\}. \qquad 46a)$$

Zur Auflösung dieser Gleichung nach Newton braucht man

$$F' = k'(C+2d)+[1+k_7(C+2d)]\cdot$$
$$\cdot[A+B-(1+k_7 d)(C+2d)-k_7 C d].$$

Aus d können dann die übrigen Unbekannten unter Vermeidung jener Formeln berechnet werden, in denen sie als kleine Unterschiede großer Zahlen erscheinen.

Für die durch Zusatz starker Säuren bereiteten stark sauren Lösungen darf g nicht vernachlässigt werden. Die Gleichung für die Elektroneutralität ist daher zu schreiben $a+g = d+C$. Dagegen kann nunmehr b vernachlässigt werden,

wie man z. B. aus Tabelle 4 sieht. Zieht man die Gleichung für A und außerdem 3) und 8) heran und betrachtet man A, a und g als gegeben, so erhält man

$$d = k_1 A/(k_1 + g + k_1 k_7 a). \qquad 47)$$

Dann ergibt sich c aus 3), m aus 8). Ferner ist $C = a + g - d$.

Strenge Rechnung für $k_6 = 0$. Wenn A, B, C gegeben sind, ergibt sich aus den stöchiometrischen Bedingungen und Gleichung 8)

$$d = a + g - 2e - f - C,\ b = B - a[1 + k_7(a + g - 2e - f - C)],$$
$$c = A - e - (1 + k_7 a)(a + g - 2e - f - C). \qquad 48)$$

Für alkalische Lösungen dient die letzte Gleichung nur zur Elimination, aber nicht zur Berechnung von c, welches hier als Unterschied großer Zahlen erscheint. Ferner ist wie immer $f = k_4/g$. Dieser Wert ist in die folgenden Formeln einzusetzen, in denen der Einfachheit halber das Zeichen f beibehalten ist. Aus 2) ergibt sich dann

$$e = \frac{1}{2}\left[a + g - f - C - \frac{k_3 B - a(k_3 + f)}{k_3 k_7 a}\right]. \qquad 49)$$

Durch Einsetzen in 4) folgt dann

$$a = \frac{M}{2 k_3 k_7 g}\left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4 k_3^2 k_7 g B (2 k_2 + g)}{M^2}}\right) =$$

$$= \frac{M \sin^2 \frac{\varphi}{2}}{k_3 k_7 g \cos \varphi}, \qquad 50)$$

wo gesetzt ist:

$$M = k_3 k_7 g (g - f - C) + (k_3 + f)(2 k_2 + g)$$

und

$$\tan^2 \varphi = \frac{4 k_3^2 k_7 g B (2 k_2 + g)}{M^2}.$$

Zur Berechnung von g hat man dann

$$F = 0 = \frac{k_1}{2}(2A - a - g + f + C) -$$
$$- \frac{k_3 B - a(k_3 + f)}{k_3 k_7 a}\left[g + k_1 k_7 a + \frac{k_1}{2}\right]. \qquad 51)$$

Zur Auflösung dieser Gleichung nach Newton braucht man die Ausdrücke

$$F' = \frac{\partial a}{\partial g}\left\{-\frac{k_1}{2} - \frac{k_1[k_3 B - a(k_3+f)]}{k_3 a} + \frac{B(g+k_1k_7a+k_1/2)}{k_7 a^2}\right\} -$$

$$-\frac{k_1}{2} - \frac{k_1 k_4}{2g^2} - \frac{k_3 B - a(k_3+f)}{k_3 k_7 a} - \frac{k_4(g+k_1k_7a+k_1/2)}{k_3 k_7 g^2},$$

$$\frac{\partial a}{\partial g} = \frac{k_3 B - k_3 k_7 a^2 - a[k_3 k_7(2g-C)+k_3-2k_2k_4/g^2]}{k_3 k_7 g[2a+g-f-C]+(k_3+f)(2k_2+g)}.$$

Man hat einen Näherungswert für g zu wählen, damit a nach 50) zu berechnen, dann F, $\partial a/\partial g$, F'. In den von mir gerechneten Fällen ist die Annäherung schlecht und vielstelliges Rechnen erforderlich.

Viel einfacher werden die Formeln, wenn man nicht A und B, sondern a und d als gegeben ansieht. Man erhält dann

$$g = \frac{a-d-C}{2}\left(-1+\sqrt{1+\frac{4(2k_2d+k_4)}{(a-d-C)^2}}\right). \qquad 52)$$

Dann folgt e aus 4), f aus 5), b aus 2), c aus 3), m aus 8).

Bei der Rechnung nach 52) genügt häufig die Reihenentwicklung der Wurzel mit Abbrechen nach dem zweiten Glied, wodurch man erhält

$$g = (2k_2d+k_4)/(a-d-C). \qquad 53)$$

Nimmt man in der Reihenentwicklung für g noch ein Glied mehr hinzu, so erhält man für e den Ausdruck

$$e = \frac{k_2 d(a-d-C)}{2k_2d+k_4}\left[1+\frac{2k_2d+k_4}{(a-d-C)^2}\right]. \qquad 54)$$

Zahlenbeispiele und Ableitung der Konstanten der Carbamatbildung. Zuerst wurden mit $10^{11}k_2 = 1\cdot3$ Beispiele gerechnet, bei denen $B = 2A$ und $k_7 = 0$ gesetzt wurde.[1] Bei $B = 2A$ ist das Verhältnis N/CO wegen der Bildung des undissoziierten NH_4HCO_3 etwas kleiner als 2:1. Diese Rechnungen waren daher mit den Beobachtungen von Fenton

[1] Die benutzten Formeln sind nicht angegeben.

sowie Burrows und Lewis, die von reinen Ammoncarbonatlösungen ausgingen, nicht völlig vergleichbar. Aber sie waren doch nach verschiedenen Richtungen von Nutzen. Erstens zeigten sie, daß für $k_7 = 0$ k_6 ungefähr 100 für $k_2 = 1{\cdot}3 \times 10^{-11}$, beziehungsweise 27 für $10^{11} k_2 = 6$ sein muß und gaben damit die Möglichkeit, zusammengehörige Werte von k_6 und k_7 auf Grund der Gleichung 40) aufzusuchen, welche in verdünnten Lösungen ebenfalls den Beobachtungen ungefähr entsprechen mußten. Zweitens konnte auf Grund dieser Rechnungen geschätzt werden, wie das Verhältnis B/A gewählt werden muß, damit N/CO ziemlich genau 2 : 1 wird. Nun wurde die Rechnung mit $k_2 = 1{\cdot}3 \times 10^{-11}$, $k_6 = 100$, $k_7 = 0$ für einige dieser Bedingung entsprechende Wertepaare A, B durchgeführt. Diese ergab zweifellos, daß die Annahme $k_7 = 0$ ein zu rasches Ansteigen der Carbamatkonzentration ergibt. Dann wurde mit $10^{11} k_2 = 1{\cdot}3$, $k_6 = 40$, $k_7 = 1{\cdot}3$ gerechnet. Diese Rechnung zeigte immerhin eine gewisse Annäherung an die Beobachtungsergebnisse, Sie wurde in etwas verwickelter Weise zu einer neuen Schätzung der Konstanten verwendet. Es wurde angenommen, daß die auf das Ammoncarbonat bezüglichen Konzentrationen a bis e sowie die der undissoziierten Ammoncarbonate sich bei einer kleinen Änderung des Carbamatgehaltes nicht ändern. Dann konnte man für verschiedene Werte von k_6 die zugehörigen Werte von l und des undissoziierten Ammoncarbamats, für verschiedene Werte von k_7 die zugehörigen Werte von m ausrechnen. Nun wurden jene Wertepaare von k_6 und k_7 ausgesucht, welche für zwei verschiedene Konzentrationen den nach den Versuchen zu erwartenden Carbamatgehalt gaben. Hiernach konnten für $k_2 = 1{\cdot}3 \times 10^{-11}$ $k_6 = 40$, $k_7 = 1{\cdot}0$ und $k_6 = 0$, $k_7 = 2{\cdot}3$ in Betracht kommen. Diese Wertepaare wurden daher durchgerechnet. Nur das letztere Wertepaar entsprach bei höheren Konzentrationen den Beobachtungen.

Den Einfluß der Wahl der Konstanten auf das Ergebnis der Rechnung zeigt Tabelle 6. Sie bezieht sich auf Lösungen, in denen N/CO ungefähr 2 : 1 ist. A oder d wurde willkürlich gewählt: das B oder a, welches zu dem gewünschten Verhältnis führt, mußte dann durch Probieren gefunden werden.

Tabelle 6

Annahmen	$A = 0{\cdot}2$ $B = 0{\cdot}428$	$A = 0{\cdot}2$ $B = 0{\cdot}428$	$d = 0{\cdot}139$ $a = 0{\cdot}171$	$d = 0{\cdot}0806$ $a = 0{\cdot}0854$
$k_6 =$	100	40	40	0
$k_7 =$	0	1·3	1	2·3
Formel	—	44)	45)	45)
a	0·20245	0·17253	0·171	0·0854
b	0·16960	0·19840	0·1903	0·1086
c	0·03312	0·03224	0·03231	0·03 1173
d	0·14096	0·13920	0·139	0·0806
e	0·00276	0·00375	0·00362	0·0024
$10^5 f$	1·508	2·070	2·00	2·291
$10^{10} g$	6·6321	4·8319	4·99	4·365
l	0·05595	0·02585	0·02475	0
m	0	0·03122	0·02377	0·01583
NH_4HCO_3	0·0345	0·0305	0·03020	0·0124
$(NH_4)_2CO_3$	0·00900	0·00893	0·00873	0·00381
NH_4OCONH_2	0·0177	0·00906	0·00873	0
N	0·516	0·494	0·4749	0·2299
CO	0·261	0·2485	0·23903	0·11518
Carb	0·0736	0·06613	0·05725	0·01583
% Carb	28	26·6	23·9	13·7
N/CO	1·98	1·99	1·99	1·995

Um die Genauigkeit der Näherungsformeln 44) und 45) zu zeigen, sind auch Rechnungen nach den genauen Formeln 51) und 53) beigefügt.

Aus der Tabelle 6 sieht man u. a. folgendes. Die Näherungsformel 45) gibt sehr gut brauchbare Werte. Bei den verdünntesten Lösungen beeinflußt die Wahl der Konstanten der Carbamatgleichgewichte, wenn sie nur ungefähr in der durch Gleichung 40) geforderten Beziehung stehen, die Menge der zum Ammoncarbonat gehörenden Molekelarten nur wenig und auch die Gesamtmenge des Carbamats nicht stark; nur die Aufteilung der Carbaminsäure auf freie Säure, Ionen und undissoziiertes Salz ändert sich naturgemäß stark. Selbst für

$(10^{11} k_2 = 1 \cdot 3)$.

$d = 0 \cdot 0806$	$A = 0 \cdot 09895$	$A = 0 \cdot 01$	$A = 0 \cdot 01$	$d = 0 \cdot 00956$	$d = 0 \cdot 00956$
$a = 0 \cdot 0854$	$B = 0 \cdot 2098$	$B = 0 \cdot 02055$	$B = 0 \cdot 02055$	$a = 0 \cdot 0101$	$a = 0 \cdot 01002$
0	0	100	40	40	0
$2 \cdot 3$	$2 \cdot 3$	0	$1 \cdot 3$	1	$2 \cdot 3$
53)	51)	—	44)	45)	45)
$0 \cdot 0854$	$0 \cdot 08542$	$0 \cdot 010220$	$0 \cdot 010101$	$0 \cdot 0101$	$0 \cdot 01002$
$0 \cdot 10816$	$0 \cdot 10855$	$0 \cdot 010104$	$0 \cdot 010232$	$0 \cdot 01014$	$0 \cdot 01030$
$0 \cdot 0_3 1179$	$0 \cdot 0_3 11746$	$0 \cdot 0_4 1786$	$0 \cdot 0_4 1747$	$0 \cdot 0_4 1763$	$0 \cdot 0_4 1722$
$0 \cdot 0806$	$0 \cdot 080601$	$0 \cdot 009536$	$0 \cdot 009556$	$0 \cdot 00956$	$0 \cdot 00956$
$0 \cdot 002389$	$0 \cdot 002397$	$0 \cdot 0_3 2207$	$0 \cdot 0_3 2265$	$0 \cdot 0_3 2247$	$0 \cdot 00023$
$2 \cdot 2796$	$2 \cdot 2874$	$1 \cdot 779$	$1 \cdot 824$	$1 \cdot 81$	$1 \cdot 850$
$4 \cdot 3866$	$4 \cdot 37175$	$5 \cdot 6198$	$5 \cdot 4840$	$5 \cdot 53$	$5 \cdot 404$
0	0	$0 \cdot 0_3 2255$	$0 \cdot 0_4 9153$	$0 \cdot 0_4 9076$	0
$0 \cdot 015832$	$0 \cdot 015835$	0	$0 \cdot 0_3 1255$	$0 \cdot 0_4 9657$	$0 \cdot 0_3 2204$
$0 \cdot 0124$	$0 \cdot 0124$	$0 \cdot 0_3 578$	$0 \cdot 0_3 575$	$0 \cdot 0_3 574$	$0 \cdot 0_3 5715$
$0 \cdot 00380$	$0 \cdot 00381$	$0 \cdot 0_3 146$	$0 \cdot 0_3 1466$	$0 \cdot 0_3 146$	$0 \cdot 0_3 1466$
0	0	$0 \cdot 0_4 390$	$0 \cdot 0_4 202$	$0 \cdot 0_4 2004$	0
$0 \cdot 2294$	$0 \cdot 2298$	$0 \cdot 02150$	$0 \cdot 02146$	$0 \cdot 02134$	$0 \cdot 02140$
$0 \cdot 1151$	$0 \cdot 1151$	$0 \cdot 01076$	$0 \cdot 01076$	$0 \cdot 01073$	$0 \cdot 010757$
$0 \cdot 015832$	$0 \cdot 015835$	$0 \cdot 0_3 2646$	$0 \cdot 0_3 2372$	$0 \cdot 0_3 2073$	$0 \cdot 0_3 2204$
$13 \cdot 8$	$13 \cdot 8$	$2 \cdot 46$	$2 \cdot 2$	$1 \cdot 93$	$2 \cdot 05$
$1 \cdot 993$	$1 \cdot 996$	$2 \cdot 00$	$1 \cdot 99$	$1 \cdot 99$	$1 \cdot 990$

Lösungen, die für die gesamte Kohlensäure viertelnormal sind, trifft dies noch einigermaßen zu.

Als zum Rechnen mit $10^{11} k_2 = 6$ übergegangen wurde, konnte durch Probieren ziemlich rasch ermittelt werden, daß nunmehr $k_6 = 0$, $k_7 = 2 \cdot 7$ zu wählen sei. Hiermit wird nach Gleichung 9) $k_8 = 1458$. Die folgenden Werte (Tabelle 7) sind nach der Näherungsformel 45) gerechnet, wobei d willkürlich gewählt und das zur Herstellung des Verhältnisses $N : CO = 2 : 1$ nötige a durch Probieren gefunden wurde. Um den Einfluß dieses Verhältnisses auf die Zusammensetzung der Lösung zu zeigen, sind auch einige Zahlenreihen für andere Verhältnisse aufgenommen.

Tabelle 6

Annahmen	$A = 0{\cdot}2$, $B = 0{\cdot}428$	$A = 0{\cdot}2$, $B = 0{\cdot}428$	$d = 0{\cdot}139$, $a = 0{\cdot}171$	$d = 0{\cdot}0806$, $a = 0{\cdot}0854$
$k_6 =$	100	40	40	0
$k_7 =$	0	1·3	1	2·3
Formel	—	44)	45)	45)
a	0·20245	0·17253	0·171	0·0854
b	0·16960	0·19840	0·1903	0·1086
c	0·03312	0·03224	0·03231	0·03 1173
d	0·14096	0·13920	0·139	0·0806
e	0·00276	0·00375	0·00362	0·0024
$10^5 f$	1·508	2·070	2·00	2·291
$10^{10} g$	6·6321	4·8319	4·99	4·365
l	0·05595	0·02585	0·02475	0
m	0	0·03122	0·02377	0·01583
NH_4HCO_3	0·0345	0·0305	0·03020	0·0124
$(NH_4)_2CO_3$	0·00900	0·00893	0·00873	0·00381
NH_4OCONH_2	0·0177	0·00906	0·00873	0
N	0·516	0·494	0·4749	0·2299
CO	0·261	0·2485	0·23903	0·11518
Carb	0·0736	0·06613	0·05725	0·01583
% Carb	28	26·6	23·9	13·7
N/CO	1·98	1·99	1·99	1·995

Um die Genauigkeit der Näherungsformeln 44) und 45) zu zeigen, sind auch Rechnungen nach den genauen Formeln 51) und 53) beigefügt.

Aus der Tabelle 6 sieht man u. a. folgendes. Die Näherungsformel 45) gibt sehr gut brauchbare Werte. Bei den verdünntesten Lösungen beeinflußt die Wahl der Konstanten der Carbamatgleichgewichte, wenn sie nur ungefähr in der durch Gleichung 40) geforderten Beziehung stehen, die Menge der zum Ammoncarbonat gehörenden Molekelarten nur wenig und auch die Gesamtmenge des Carbamats nicht stark; nur die Aufteilung der Carbaminsäure auf freie Säure, Ionen und undissoziiertes Salz ändert sich naturgemäß stark. Selbst für

$(10^{11} k_2 = 1 \cdot 3)$.

$d = 0 \cdot 0806$	$A = 0 \cdot 09895$	$A = 0 \cdot 01$	$A = 0 \cdot 01$	$d = 0 \cdot 00956$	$d = 0 \cdot 00956$
$a = 0 \cdot 0854$	$B = 0 \cdot 2098$	$B = 0 \cdot 02055$	$B = 0 \cdot 02055$	$a = 0 \cdot 0101$	$a = 0 \cdot 01002$
0	0	100	40	40	0
2·3	2·3	0	1·3	1	2·3
53)	51)	—	44)	45)	45)
0·0854	0·08542	0·010220	0·010101	0·0101	0·01002
0·10816	0·10855	0·010104	0·010232	0·01014	0·01030
$0 \cdot 0_3 1179$	$0 \cdot 0_3 11746$	$0 \cdot 0_4 1786$	$0 \cdot 0_4 1747$	$0 \cdot 0_4 1763$	$0 \cdot 0_4 1722$
0·0806	0·080601	0·009536	0·009556	0·00956	0·00956
0·002389	0·002397	$0 \cdot 0_3 2207$	$0 \cdot 0_3 2265$	$0 \cdot 0_3 2247$	0·00023
2·2796	2·2874	1·779	1·824	1·81	1·850
4·3866	4·37175	5·6198	5·4840	5·53	5·404
0	0	$0 \cdot 0_3 2255$	$0 \cdot 0_4 9153$	$0 \cdot 0_4 9076$	0
0·015832	0·015835	0	$0 \cdot 0_3 1255$	$0 \cdot 0_4 9657$	$0 \cdot 0_3 2204$
0·0124	0·0124	$0 \cdot 0_3 578$	$0 \cdot 0_3 575$	$0 \cdot 0_3 574$	$0 \cdot 0_3 5715$
0·00380	0·00381	$0 \cdot 0_3 146$	$0 \cdot 0_3 1466$	$0 \cdot 0_3 146$	$0 \cdot 0_3 1466$
0	0	$0 \cdot 0_4 390$	$0 \cdot 0_4 202$	$0 \cdot 0_4 2004$	0
0·2294	0·2298	0·02150	0·02146	0·02134	0·02140
0·1151	0·1151	0·01076	0·01076	0·01073	0·010757
0·015832	0·015835	$0 \cdot 0_3 2646$	$0 \cdot 0_3 2372$	$0 \cdot 0_3 2073$	$0 \cdot 0_3 2204$
13·8	13·8	2·46	2·2	1·93	2·05
1·993	1·996	2·00	1·99	1·99	1·990

Lösungen, die für die gesamte Kohlensäure viertelnormal sind, trifft dies noch einigermaßen zu.

Als zum Rechnen mit $10^{11} k_2 = 6$ übergegangen wurde, konnte durch Probieren ziemlich rasch ermittelt werden, daß nunmehr $k_6 = 0$, $k_7 = 2 \cdot 7$ zu wählen sei. Hiermit wird nach Gleichung 9) $k_8 = 1458$. Die folgenden Werte (Tabelle 7) sind nach der Näherungsformel 45) gerechnet, wobei d willkürlich gewählt und das zur Herstellung des Verhältnisses $N : CO = 2 : 1$ nötige a durch Probieren gefunden wurde. Um den Einfluß dieses Verhältnisses auf die Zusammensetzung der Lösung zu zeigen, sind auch einige Zahlenreihen für andere Verhältnisse aufgenommen.

Tabelle 7

Nr.	1	2	3	4
a	1·000	0·9400	0·9350	0·5775
b	3·086	2·465	2·416	1·187
c	0·03 3600	0·03 4236	0·03 4299	0·03 3606
d	0·6000	0·6000	0·6000	0·4000
e	0·2000	0·1700	0·1675	0·08875
$10^5 f$	5·554	4·721	4·652	3·697
$10^{10} g$	1·801	2·118	2·150	2·705
m = Carb ...	1·620	1·523	1·515	0·6238
NH_4HCO_3 ...	0·309	0·296	0·2944	0·1556
$(NH_4)_2CO_3$...	0·318	0·270	0·266	0·1151
N	6·65	5·76	5·6912	2·774
CO	3·047	2·859	2·843	1·3836
% Carb	53·2	53·3	53·3	45·1
N/CO	2·183	2·015	2·002	2·004

Nr.	10	11	12	13
a	0·01198	0·7520	0·7700	0·7160
b	0·01098	2·375	2·352	1·539
c	0·04 2020	0·03 2620	0·03 2814	0·03 4213
d	0·0100	0·4470	0·4640	0·4890
e	0·00099	0·1525	0·1530	0·1135
$10^5 f$	1·650	5·685	5·495	3·868
$10^{10} g$	6·061	1·759	1·820	2·585
m = Carb ...	0·03 3235	0·9076	0·9647	0·9453
NH_4HCO_3 ...	0·03 670	0·204	0·213	0·210
$(NH_4)_2CO_3$...	0·03 350	0·198	0·204	0·163
N	0·02465	4·635	4·708	3·736
CO	0·012354	1·909	1·999	1·921
% Carb	2·62	47·5	48 3	49·2
N/CO	1·995	2·429	2·355	1·945

[$k_2 = 6 \times 10^{-11}$, Gleichung 45)].

5	6	7	8	9
0·4150	0·2649	0·1262	0·0610	0·06149
0·7365	0·3979	0·1531	0·06213	0·06541
0·$0_3$3130	0·$0_3$2465	0·$0_3$1527	0·$0_4$9091	0·$0_4$8704
0·3000	0·2000	0·1000	0·0500	0·0500
0·05750	0·03245	0·0131	0·00550	0·005745
3·195	2·704	2·183	1·833	1·914
3·130	3·698	4·580	5·455	5·223
0·3361	0·1430	0·03408	0·008235	0·008303
0·0998	0·0538	0·01919	0·00690	0·00695
0·0658	0·0340	0·01178	0·00410	0·00422
1·7190	0·9276	0·3561	0·14647	0·15059
0·8595	0·4635	0·17830	0·07482	0·07531
39·1	30·85	19·1	11·0	11·0
2·000	2·001	1·997	1·958	2·000

14	15	16	17
0·7150	0·7430	0·7500	0·0854
1·520	1·652	1·604	0·02355
0·$0_3$4269	0·$0_3$4182	0·$0_3$4441	0·$0_3$5413
0·4900	0·5020	0·5130	0·0806
0·1125	0·1205	0·1185	0·002400
3·825	4·000	3·850	0·4963
2·614	2·500	2·598	20·15
0·9460	1·007	1·039	0·01859
0·210	0·219	0·225	0·01242
0·1614	0·174	0·174	0·003811
3·714	3·969	3·966	0·14758
1·920	2·023	2·070	0·11836
49·3	49·8	50·2	15·7
1·934	1·962	1·916	1·247

Bei Nr. 3 bis 7, 9, 10 ist N : CO nahezu gleich 2. Man sieht, daß die Alkalinität mit steigender Verdünnung ziemlich stark abnimmt. Der Vergleich von Nr. 6 und 10 (Verdünnung auf das 37·5fache) ergibt eine Abnahme der Hydroxylionenkonzentration um 39%. Durch die Carbamatbildung wird also die Eigenschaft reiner Ammoncarbonatlösungen, daß die Alkalinität von der Verdünnung nur mäßig abhängt, stark beeinträchtigt.

Die Lösungen enthalten einen sehr bedeutenden Bruchteil des Ammoniaks als freies NH_3. Wenn auch dieser Bruchteil in Lösungen, in denen N/CO wesentlich kleiner als 2 ist, stark abnehmen muß, so kann doch auch ohne Rechnung kein Zweifel sein, daß die gewöhnlichen Ammoncarbonatlösungen genügend freies Ammoniak enthalten, um Carbonate der mit Ammoniak komplexbildenden Metalle auflösen zu können. Selbst bei Nr. 17 ($N : CO = 1 \cdot 247$) sind noch 16% des Ammoniaks frei.

Vergleich der berechneten Werte mit den beobachteten. Hiefür eignen sich zunächst die Messungen von Fenton bei 20 bis 22° sowie die von Burrows und Lewis bei 25° über den Carbamatgehalt der Lösungen beim Gleichgewicht. Bei beiden Untersuchungen wurde von reinen Ammoncarbamatlösungen ausgegangen; N/CO war daher 2. Aus Berechnungen von der Art der im vorstehenden mitgeteilten für Lösungen mit $N/CO = 2$ konnte man für die experimentell untersuchten Lösungen den als Carbamat vorhandenen Bruchteil durch Interpolation nach log CO finden; liegen die berechneten Werte nahe genug beieinander, so ist lineare Interpolation zulässig. Die in dieser Weise berechneten Werte sind in der folgenden Tabelle 8 mit den gefundenen zusammengestellt.

Man sieht, daß alle Berechnungen, in denen nicht $k_6 = 0$ gesetzt ist, ein zu starkes Ansteigen des Carbamatgehaltes mit der Konzentration ergeben. Dagegen muß die Übereinstimmung bei $10^{11} k_2 = 6$, $k_6 = 0$, $k_7 = 2 \cdot 7$ als völlig ausreichend bezeichnet werden. Es kommt da in Betracht, daß die Genauigkeit der Versuche nicht hoch eingeschätzt werden kann.

Tabelle 8.

CO	5·79[1]	1·066	0·5333	0·277	0·1955	0·185	0·138	0·111	0·1067	0·0500
	Prozent Carbamat									
Gefunden Fenton p. 389	—	40·37	32·65	—	—	—	—	—	14·50	—
» » p. 390	—	—	—	25·13	—	20·38	15·53	8·44	—	—
» Burrows—Lewis	60·82	—	—	—	19·2	—	—	—	—	9·9
Berechnet mit $10^{11} k_2 = 1·3$ und										
$k_6 = 157,\ k_7 = 0$	—	—	—	33	28	28	24	21	21	13
$k_6 = 120,\ k_7 = 0$	—	48	38	28·5	24	24	20·5	18	17·5	10
$k_6 = 100,\ k_7 = 0$	—	44	37	28	23	22·5	19	16·5	16·5	9·5
$k_6 = 40,\ k_7 = 1·3$	—	46	35	28	23	22·5	18·5	16	15·5	9
$k_6 = 40,\ k_7 = 1$	—	49·1	37·5	26·4	21·4	20·7	17·0	14·5	14·1	7·8
$k_6 = 0,\ k_7 = 2·3$	—	41·5	32·0	23·3	19·3	18·7	15·6	13·4	13·1	7·8
Berechnet mit $10^{11} k_2 = 6$ und										
$k_6 = 0,\ k_7 = 2·3$	—	—	26	19	16·5	16	14	13	12·4	8·5
$k_6 = 0,\ k_7 = 2·7$	61·2[2]	41·8	32·7	24·5	20·2	19·6	15·8	13·8	13·6	8·5
Gefunden—Berechnet	−0·4	−1·4	0	+0·6	−1·0	+0·8	−0·3	−5·4	+0·9	+1·4

[1] 1 *g* Carbamat in 1·5 *g* Wasser.
[2] Extrapoliert.

Der Wert von Fenton für $CO = 0{\cdot}111$ steht mit seinem eigenen Wert für $CO = 0{\cdot}1067$ im Widerspruch und darf daher völlig außer Betracht bleiben. Die Beobachtungen von Fenton und von Burrows und Lewis stimmen untereinander nur beiläufig überein, wie man insbesondere aus den Zahlen für $CO = 0{\cdot}1955$ und $0{\cdot}185$ sieht.

Nicht so gut wie im ganzen ist die Übereinstimmung, wenn man bloß die Versuche von Burrows und Lewis in verdünnterer Lösung betrachtet. Die Rechnung gibt zweifellos ein stärkeres Ansteigen des Carbamatgehaltes mit der Konzentration als diese zwei Versuche von Burrows und Lewis. Diese Unstimmigkeit ist entweder auf einen Fehler in der Analysenmethode oder auf einen in den hier gemachten Annahmen über den Gehalt der Lösungen an undissoziierten Salzen zurückzuführen. Wenn letztere Annahmen ungefähr richtig sind, so sind die Zahlen der genannten Beobachter mit den Dissoziationskonstanten der Kohlensäure und des Ammoniaks nicht verträglich.

Burrows und Lewis haben angenommen, daß in verdünnter Lösung das Quadrat der Carbamatkonzentration in grober Annäherung der dritten Potenz der Carbonatkonzentration proportional sei. Diese Beziehung gibt einen noch langsameren Anstieg der Carbamatkonzentration als ihre Beobachtungen. Aus Gleichung 41) bis 44) ergibt sich, daß überhaupt keine einfache Beziehung zwischen diesen Größen zu erwarten ist. Eine ganz grobe Annäherung für verdünnte Lösungen würde aber, wie schon erwähnt, zu einer anderen Beziehung führen, nämlich zu der, daß die Carbamatkonzentration proportional dem Quadrat der Ammoncarbonatkonzentration ist.

Es mußte ferner geprüft werden, ob die hier angenommenen Konstantenwerte mit der Unbeständigkeit der Carbaminsäure in saurer Lösung verträglich sind. Diese Prüfung habe ich mit Hilfe der Gleichung 47) ausgeführt. Für g wurden die Werte 10^{-5} und 10^{-3} angenommen. Werte von A und a, die zu $N/CO = 2$ führen und ungefähr gleiche Gesamtkonzentrationen geben, mußten durch Probieren gefunden werden. So erhielt man:

Tabelle 9.

A	0·1134	0·1155
a	0·1876	0·19
b	$1·045 \times 10^{-5}$	$1·055 \times 10^{-7}$
c	0·1085	0·1154
d	0·003255	0·043463
e	$5·319 \times 10^{-9}$	$4·482 \times 10^{-13}$
g	10^{-5}	10^{-3}
m	0·001649	0·041777
C	0·1844	0·1910
N	0·2311	0·2311
CO	0·1156	0·1156
NH_4Cl	0·03963	0·04102
NH_4HCO_3	0·002168	0·048299
% Carb	1·4	0·015

Beide Zahlenreihen beziehen sich auf eine Lösung von 0·1156 Molen $(NH_4)_2CO_3$ im Liter, die im reinen Zustand nach Einstellung des Gleichgewichtes nach Tabelle 7 14·5% Carbamat enthält und die mit wechselnden Mengen Salzsäure versetzt ist. Schon der Zusatz von 0·1844 Molen HCl genügt, um die Wasserstoffionenkonzentration 10^{-5} zu erzeugen und den Carbamatgehalt auf 1·4% herabzudrücken, während zur Bindung des im angewendeten Salz enthaltenen Ammoniaks 0·231 Mole nötig sind. Dabei sind noch immer 0·00217+ +0·00325 = 0·00542 Mole NH_3 (2·3% des Gesamtgehaltes) als NH_4HCO_3 (dissoziiert und undissoziiert) vorhanden. Eine weitere Vermehrung des HCl-Zusatzes um 0·0066 Mole (auf 0·191) gibt die Wasserstoffionenkonzentration 10^{-3} und drängt den Carbamatgehalt auf 0·015% zurück. Somit sind die Werte $k_6 = 0$, $k_7 = 2·7$ geeignet, die Unbeständigkeit der Carbaminsäure in saurer Lösung darzustellen. Diese Unbeständigkeit beruht nach Gleichung 8) darauf, daß in saurer Lösung d sehr klein wird, während a nur mäßig ansteigt, nach Gleichung 9 a) darauf, daß die Verkleinerung von b viel stärker ist als das Anwachsen von c. Dazu kommt dann noch, daß wegen der beschränkten Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser c überhaupt nicht über eine gewisse Grenze wachsen kann.

Ganz anders fällt der Vergleich der hier berechneten Zahlen mit den Versuchen von Buch aus. Diesen Versuchen entsprechen ungefähr die Nummern 11 bis 16 der Tabelle 7. Buch hat durch Dampfdruckmessungen den Gehalt der Lösungen an CO_2 und NH_3, also c und b ermittelt. Im folgenden sind seine Ergebnisse mit denen meiner Rechnung zusammengestellt.

Tabelle 10.

Nr.[1] ..	1			2			3		4	
	Gef.	Ber. 13	Ber. 14	Gef.	Ber. 11	Ber. 12	Gef.	Ber. 15	Gef.	Ber. 16
CO ..	1·91	1·92	1·92	1·91	1·91	2·00	2·0	2·02	2·06	2·07
N ...	3·73	3·74	3·71	4·61	4·63	4·71	3·97	3·97	3·97	3·97
$10^4 c$.	5·31	4·21	4·27	1·37	2·62	2·81	4·05	4·18	5·90	4·44
b....	0·658	1·54	1·52	1·73	2·38	2·35	0·842	1·65	0·700	1·60

Die Übereinstimmung der c ist mangelhaft, die der b völlig ungenügend. Die kleinen Unterschiede zwischen den N und CO in den gefundenen und berechneten Zahlen können die großen Unterschiede in den b- und c-Werten nicht erklären; das zeigen insbesondere die Fälle, in denen zwei Berechnungen für etwas verschiedene Gesamtkonzentrationen angegeben sind. Diesen Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung glaube ich vorläufig keine Bedeutung beilegen zu sollen; denn die Ergebnisse Buch's sind unwahrscheinlich. Er hebt dies selbst bezüglich des Verhältnisses der NH_3-Drucke der Lösungen 1 und 2 hervor und gibt auch an, daß die Lösung 1 für die Hydrolysekonstante des NH_4HCO_3 nur ein Achtel des aus den bekannten Dissoziationskonstanten folgenden Wertes liefere. Ganz unwahrscheinlich ist aber auch die von Buch gefundene starke Änderung der Konzentrationen der undissoziierten Molekeln bei geringfügigen Änderungen der Gesamtzusammensetzung der Lösung, z. B. die Verminderung des freien Ammoniaks um 17% und die Vermehrung

[1] Die Nummern sind die der Tabelle 3 von Buch.

der freien Kohlensäure um 46% bei einer Vermehrung des gesamten Kohlensäuregehaltes um nur 3% und bei gleichem Gesamtgehalt an Ammoniak (Lösungen 3 und 4). Die kleinen, von Buch gefundenen Gehalte an freiem Ammoniak würden, wenn sie richtig wären, beweisen, daß ein viel größerer Teil des Ammoniaks auf die undissoziierten Salze entfällt, als den hier gemachten Annahmen und wohl auch den sonstigen Erfahrungen entspricht.

Man kann die Versuche von Buch etwa in folgender Weise berechnen. Die Elektroneutralität erfordert mit Vernachlässigung der Ionen des Wassers $a = d + 2e + l$. Nun soll gesetzt werden $l = \alpha d$. Unter der früher begründeten Annahme, daß das Auftreten der Carbaminsäureionen zu vernachlässigen ist, würde $\alpha = 0$ sein. Diese Annahme, welche sich unter Heranziehung der eingangs dargelegten Annahmen über die Beziehungen zwischen den Konzentrationen der undissoziierten Salze und ihrer Ionen ergeben hat, darf nunmehr nicht gemacht werden, weil eben die Versuche von Buch mit diesen Annahmen nicht verträglich sind. Wohl aber wird man annehmen dürfen, daß α nicht größer als 1 sein wird. Denn nach den vorliegenden Versuchen ist der Carbaminsäuregehalt etwa der Lösung 4 von Buch auf ungefähr 50% zu schätzen. Da man ferner annehmen darf, daß die Carbaminsäure eine sehr schwache Säure ist, so wird der Gehalt an Carbaminsäureionen jedenfalls nicht größer sein als der an HCO_3'. Ersetzt man nun in der Gleichung für die Elektroneutralität l durch αd, ferner mit Hilfe der Gleichungen 2) bis 5) d und e durch b, c, g, so erhält man

$$k_3 b g^2 / k_1 k_4 c - \alpha - 1 - 2 k_2 / g = 0.$$

Aus dieser Gleichung kann man g und damit auch a, d und e ausrechnen, da b und c durch den Versuch gegeben sind. Für die Lösung 4 von Buch erhält man

α	$10^{10} g$	a	b	$10^4 c$	d	e
0	4·247	0·5352	0·700	5·90	0·4168	0·05888
1	5·591	0·7045	0·700	5·90	0·3166	0·03398

Hiedurch sind für die beiden äußersten α-Werte die Anteile festgelegt, die als NH_3, CO_2 und dissoziierte Salze vorhanden sein müssen. Dann bleibt ein Rest von NH_3 und CO_2, der in Form undissoziierter Salze und freier undissoziierter Carbaminsäure da sein muß. Das Mengenverhältnis zwischen diesem restlichen NH_3 und CO_2 ergibt dann, welcher Anteil auf die Verbindungen mit zwei Stickstoffatomen in der Molekel [undissoziiertes $(NH_4)_2CO_3$ und NH_2COONH_4] und welche auf die Verbindungen mit einem N (undissoziiertes NH_4HCO_3 und NH_2COOH) entfällt. So erhält man

			Ionisierte Salze		
α	NH_3	CO_2	$(NH_4)_2CO_3$	NH_4HCO_3	NH_2COONH_4
0	0·7	0·0359	0·059	0·417	—
1	0·7	0·0359	0·034	0·317	0·317

	Nicht ionisiert	
α	$(NH_4)_2CO_3 + NH_2COONH_4$	$NH_4HCO_3 + NH_2COOH$
0	1·15	0·43
1	0·86	0·53

Die für $\alpha = 0$ berechneten Werte sind ganz unannehmbar. Sie schließen die Voraussetzung in sich, daß keine Carbaminsäureionen da sind; daher kann auch kein undissoziiertes Ammoncarbamat angenommen werden. Die Carbaminsäure, deren Konzentration auf 1·03 zu schätzen ist, müßte also ganz als freie Säure da sein. Es ergibt sich aber für die Summe von Carbaminsäure und Ammonhydrocarbonat 0·43! Das undissoziierte Salz mit zwei N in der Molekel müßte ausschließlich neutrales Ammoncarbonat sein. Es würden also auf 1·15 Mole undissoziiertes Salz nur 0·059 Mole dissoziiertes Salz kommen.

Aber auch $\alpha = 1$ gibt keine befriedigenden Werte. Diese Annahme bedeutet, daß die Konzentration des dissoziierten Ammoncarbamats gleich der des dissoziierten Ammonhydrocarbonats ist. Daher sollen 0·71 Mole Carbaminsäure als undissoziiertes Salz und freie Säure da sein. Würde man annehmen dürfen, daß sie ganz als undissoziiertes Salz da ist, so würden bei einer Gesamt-NH_4-Konzentration 0·70 0·15 Mole undissoziiertes neutrales Ammoncarbonat auf 0·034 Mole dissoziiertes kommen, was immerhin möglich ist. Aber mit der Gegenwart von 0·71 Molen undissoziierte Ammoncarbamats ist die Gegenwart von nur 0·317 Molen des dissoziierten Salzes kaum verträglich. Nimmt man, um dieses Mißverhältnis zu vermeiden, einen Teil der Carbaminsäure frei an, so muß die Menge des undissoziierten neutralen Ammoncarbonats wesentlich größer angenommen werden und kommt dadurch in ein Mißverhältnis zu dem dissoziierten Anteil. Nimmt man z. B. für das undissoziierte Ammoncarbamat die Konzentration 0·32, was noch hoch ist, und daher für die freie Carbaminsäure 0·39 an, so bleiben 0·54 Mole undissoziiertes $(NH_4)_2CO_3$, was gegenüber dem dissoziierten Anteil zu hoch ist. Man würde also bei einem Teil dieser Ammonsalze Dissoziationsverhältnisse anzunehmen haben, wie sie sonst nur bei Schwermetallsalzen bekannt sind.

Ich halte es daher nicht für wahrscheinlich, daß die Nichtübereinstimmung zwischen Buch's Versuchen und meinen Berechnungen auf der Unrichtigkeit der hier gemachten Annahmen über den Gehalt der Lösungen an undissoziierten

Salzen beruht. Buch nimmt an, daß das Henry'sche Gesetz bei den von ihm verwendeten NH_3-Konzentrationen nicht zutrifft. Ich kann mich der Vermutung nicht erwehren, daß Fehler der angewendeten Methode eine Rolle gespielt haben.

Versuche zur Bestimmung des freien Ammoniaks in Ammoncarbonatlösungen hat auch Sacher[1] angestellt. Seine Methode bestand einfach darin, daß er bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches titrierte. Bei Ammoniaklösungen erhielt er so, wenn auch schwankende und im Mittel etwas zu hohe, so doch ungefähr richtige Ergebnisse. Die Ammoncarbonatlösungen stellte er durch Versetzen von Ammonhydrocarbonatlösungen mit Ammoniak her. Nach der erwähnten Titrationsmethode fand er etwas (um 3 bis 16% bei gleichen Versuchsbedingungen) mehr Ammoniak, als dem zugesetzten freien Ammoniak entspricht. Es liegt auf der Hand, daß dies keine Bestimmungsmethode für freies Ammoniak in Carbonatlösungen ist; denn durch Zusatz der Titriersäure verschiebt sich das Gleichgewicht. Die Titration sagt nur etwas über den Zustand der Lösung beim Verschwinden des Ammoniakgeruches und ist dann bestenfalls eine Methode, um Lösungen von nahe bei Null liegendem Ammoniakdruck aufzusuchen. Gleichheit der Ammoniakdrucke beim Titrationsendpunkt kann nicht behauptet werden, da die Methode hiefür aus Gründen, deren Anführung kaum nötig ist, viel zu ungenau ist. Das beweisen übrigens schon die Schwankungen in den Ergebnissen.

Die von Sacher verwendete Lösung enthielt im Liter 0·115 Mole NH_4HCO_3 und außerdem 0·0882 Mole NH_3. Dem entspricht $N = 0·203$, $CO = 0·115$, $N/CO = 1·76$. Die Zusammensetzung einer solchen Lösung kann man mit Hilfe der Tabelle 3 in folgender Weise ermitteln. Durch Interpolation aus den CO-Werten kann man den der Lösung entsprechenden A'-Wert finden, der eventuell durch Probieren zu verbessern ist. Für diesen A'-Wert kann man die Zusammensetzung der Lösung und daher auch N/CO für $\alpha = 1·75$ und $\alpha = 2$ durch Interpolation schätzen und hat dann durch Interpolation jenes α aufzusuchen, welches den richtigen N/CO-Wert gibt. Für die Sacher'sche Lösung wird $A' = 0·093$, $\alpha = 1·8645$, woraus durch Interpolation aus der Tabelle 3 $b/A = 0·791$, $b = 0·0736$ folgt. Es ist also nicht das ganze frei zugesetzte Ammoniak in freier Form vorhanden. b würde

[1] Chemikerzeitung (Cöthen), *37*, 1222 (1913).

sich noch verkleinern, wenn die Carbamatbildung berücksichtigt würde oder wenn behufs Darstellung der Versuche von Buch die Annahmen so abgeändert würden, daß ein kleinerer Gehalt an freiem Ammoniak herauskäme. Die Konzentration des freien Ammoniaks im Gemisch ist daher jedenfalls kleiner als die, welche in freier Form zugesetzt wurde, entgegen der Annahme von Sacher.

Zusammenfassung.

Es werden die Ursachen der lösenden Wirkung von Ammoncarbonatlösungen auf Carbonate besprochen. Daran anschließend wird eine Berechnung der Zusammensetzung von Ammoncarbonatlösungen für beliebige Verhältnisse von CO_2 und NH_3 und bei Gegenwart des Anions einer starken Säure, die als völlig dissoziiert betrachtet werden darf, unternommen. Die Rechnung wird in einer bisher noch nicht angewendeten Art geführt. Zuerst werden die Beziehungen zwischen den durch Dissoziation und Hydrolyse entstehenden Molekelarten entwickelt, die sich immer richtig berechnen lassen, da hier die Unsicherheit hinsichtlich der Dissoziation der starken Elektrolyte keine Rolle spielt. Dann werden aus den Konzentrationen dieser Molekelarten die Konzentrationen der undissoziierten Salze unter der Annahme geschätzt, daß diese Konzentrationen durch die zugehörigen Ionenprodukte bestimmt werden, und zwar bei Salzen von gleichem Bau der chemischen Formel (also einerseits bei binären, andrerseits bei ternären Salzen) in gleicher Weise. Als Normalelektrolyte für diese Schätzungen werden KCl und $BaCl_2$ gewählt. Diese Art der Rechnung hat den Vorteil, daß andere Annahmen über den Gehalt an undissoziierten Salzen jederzeit eingeführt werden können, dafür aber den Nachteil, daß man nicht unmittelbar die Zusammensetzung einer Lösung von gegebenem Gesamtgehalt berechnen kann. Vielmehr ist man genötigt, jene Ausgangswerte der Rechnung, welche zu der gewünschten Gesamtzusammensetzung führen, durch Probieren zu finden oder die Zusammensetzung solcher Lösungen durch Interpolation aus vorher berechneten Tabellen zu ermitteln.

Es werden sowohl Näherungsformeln als strenge Formeln abgeleitet. Die Näherungsformeln erweisen sich in den geprüften Fällen als so genau, daß die Anwendung der rechnerisch

unangenehmen strengen Formel entbehrlich ist. Die Formeln werden entwickelt für Ammoncarbonatlösungen, und zwar sowohl für den Fall, daß sie carbamatfrei sind, als auch für den, daß das Carbaminsäuregleichgewicht sich eingestellt hat, ferner auch für die Hydrolyse binärer Elektrolyte. Diese Formeln eignen sich auch zur Berechnung der Zusammensetzung der sogenannten Puffermischungen.

Es wird gezeigt, daß die Unabhängigkeit des Hydrolysegrades und damit auch des Wasserstoff- und Hydroxylionengehaltes von der Verdünnung bei Salzen aus schwachen Säuren und Basen, die aus der üblichen näherungsweisen Behandlung dieses Falles folgt, nicht streng gilt. Streng gilt sie bei binären Elektrolyten nur, wenn die Säure und die Base gleiche Dissoziationskonstante haben. Dann ist die Lösung bei jeder beliebigen Konzentration neutral. In allen anderen Fällen ist die Unabhängigkeit der Hydrolyse von der Verdünnung ein nur bei unendlicher Verdünnung streng richtiges Grenzgesetz. Es gilt um so weniger genau, je mehr das Verhältnis zwischen Säure und Base in den auftretenden undissoziierten Salzen von dem Gesamtverhältnis zwischen Säure und Base in der Lösung abweicht. Daher gilt es bei binären Elektrolyten weniger genau, wenn Säure und Base in der Lösung nicht in äquivalenten Mengen enthalten sind.

Größere Abweichungen treten bei neutralen ternären Salzen auf, da die in ihren Lösungen auftretenden undissoziierten Salze überwiegend das saure Salz enthalten. Daher ändert sich der Hydroxylionengehalt in carbamatfreien Lösungen von neutralem Ammoncarbonat ziemlich stark und noch stärker in denen, in welchen sich das Carbonat-Carbamatgleichgewicht eingestellt hat. Bei Lösungen, die ungefähr dem Ammonhydrocarbonat entsprechen, sind die Änderungen geringer und kann der unerwartete Fall eintreten, daß die alkalische Lösung durch Verdünnen stärker alkalisch wird.

Aus den vorliegenden, auf 20 bis 25° bezüglichen Versuchen wird die Konstante des Carbonat-Carbamatgleichgewichtes abgeleitet. Die Versuche lassen sich nur durch die Annahme darstellen, daß die Carbaminsäure fast ausschließlich als freie undissoziierte Säure auftritt, also ihr Ammonsalz

fast völlig hydrolysiert ist. Nimmt man einen erheblichen Gehalt an Carbaminsäureionen an, so ergibt die Rechnung ein stärkeres Ansteigen des Carbaminsäuregehaltes mit steigender Konzentration als der Versuch. Die Gleichgewichtskonstante hat ungefähr den Wert $2 \cdot 7\,[NH_4^{\cdot}]\,[HCO_3'] = [NH_2COOH]$. Hiemit lassen sich die vorliegenden Versuche über das Carbonat-Carbamatgleichgewicht ausreichend darstellen. Dieser Wert steht auch mit der Tatsache im Einklang, daß die Carbaminsäure in saurer Lösung zerfällt. Mit den Versuchen von Buch über den CO_2- und NH_3-Druck von Ammoncarbonatlösungen steht dieser Wert zusammen mit den bekannten Dissoziationskonstanten der Kohlensäure und des Ammoniaks nicht im Einklang. Diese Abweichung ist unbedenklich, weil die Versuche von Buch nicht frei sind von inneren Unwahrscheinlichkeiten. Die Versuche von Sacher sind nicht geeignet, über den Gehalt der Ammoncarbonatlösungen an freiem Ammoniak Aufschluß zu geben.

Die Zusammensetzung von Ammoncarbonatlösungen wird durch mehrere Zahlenbeispiele erläutert.

Triazole aus Dibenzamid, beziehungsweise Diparatoluylamid und Hydrazinsalzen

Von

Herbert Wolchowe

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1916)

In den Monatsheften für Chemie[1] hat Prof. K. Brunner über eine neue Darstellungsweise von Triazolen berichtet. In der betreffenden Abhandlung wird dargetan, daß aliphatische sekundäre Säureamide mit Semicarbazid- und Phenylhydrazinsalzen schon in wässeriger Lösung beim längeren Stehen oder schneller beim Erwärmen auf dem Wasserbade Triazole liefern. Untersucht wurden die Vorgänge ausgehend von Diacetamid[2] und *n*-Dibutyramid,[3] welche zu guten Ausbeuten an Dimethyl-, beziehungsweise Dipropyltriazol führten.

Es schien nun wissenswert, das Verhalten aromatischer sekundärer Säureamide gegenüber Semicarbazid- und Hydrazinsalzen zu prüfen, um zu erfahren, ob die Reaktion eine allgemeine oder nur auf aliphatische Diacylamide beschränkte sei. Die diesbezüglichen Versuche wurden mit Dibenzamid angestellt. Es war vorauszusehen, daß sich in diesem Falle die Reaktionen nicht so glatt abspielen würden. Wenn sekundäre Säureamide, wie Brunner annimmt, mit Semicarbazid-

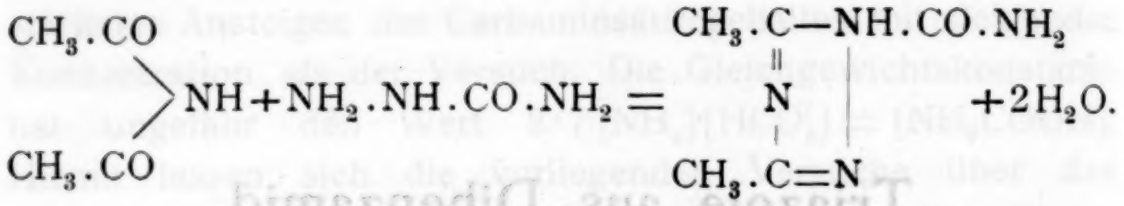
---

[1] K. Brunner, Monatshefte für Chemie, *36*, 509 (1915).

[2] L. c.

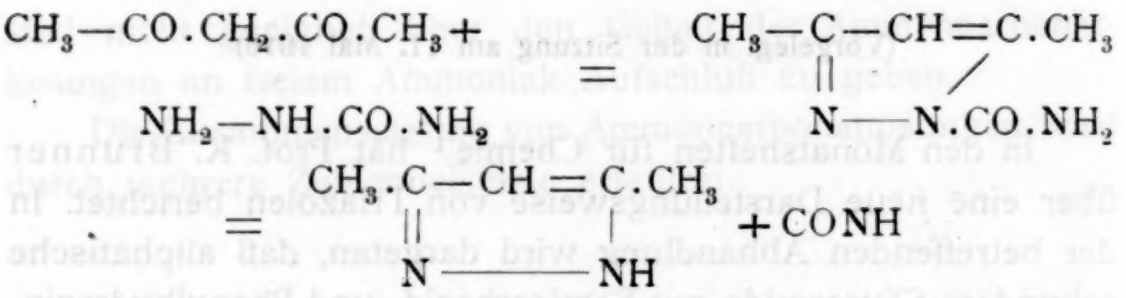
[3] W. Miller, Monatshefte für Chemie, *36*, 929 (1915).

salzen wie Diketone in erster Phase nach dem Schema reagieren:[1]



so läßt sich erwarten, daß auch bei den Diacylamiden, ebenso wie bei den Diketonen die Reaktionsfähigkeit der CO-Gruppen herabgesetzt ist, falls statt der Alkylgruppen etwa Phenylgruppen benachbart sind.

Während nämlich, wie Th. Posner[2] erkannte, Acetylaceton und Methylacetylaceton mit Semicarbazidsalzlösungen schon in der Kälte unter Ringschluß, wie folgende Formeln andeuten:



ein Pyrazolderivat bilden, tritt diese Kondensation bei Benzoylaceton erst bei mäßiger Erwärmung ein. Noch auffallender ist, wie Posner fand, die Herabminderung der Reaktionsfähigkeit, wenn auch die zweite Methylgruppe des Acetylacetons durch Phenyl ersetzt ist, wie im Benzoylacetophenon, mit dem, wie der Vergleich der Formeln erkennen läßt, das Dibenzamid bezüglich dieser Reaktion in Parallele gestellt werden müßte.

$C_6H_5.CO.CH_2.CO.C_6H_5$ = Benzoylacetophenon
$C_6H_5.CO.NH.CO.C_6H_5$ = Dibenzamid

Um bei Benzoylacetophenon die Kondensation zum 3,5-Pyrazol zu erreichen, war nämlich ein mehrstündiges Kochen erforderlich.

---

[1] L. c., p. 514.

[2] Berl. Ber., *34* (1901), p. 3975.

Die Versuche, aus Dibenzamid und Semicarbazid- oder Phenylhydrazinhydrochlorid in alkoholischer oder essigsaurer Lösung Triazole zu erhalten, verliefen demgemäß auch fast erfolglos: Es konnten auf diesem Wege keine oder nur Spuren von Triazolen isoliert werden.

Erst als ich die entsprechenden Komponenten zusammenzuschmelzen begann, erhielt ich bessere Resultate. Die Anwendung höherer Temperaturen und der Ausschluß eines Lösungsmittels aber ließ die Vermutung zu, daß dabei bloß eine Wiederholung der von Pellizzari[1] erkannten Reaktion vorliege, bei welcher durch Destillieren von Säureamiden mit Säurehydraziden Triazole erhalten wurden.

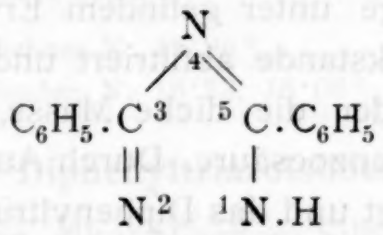
In dieser Richtung angestellte Versuche ergaben jedoch, daß bei gleichen Bedingungen der Pellizzari'sche Weg keine Triazole lieferte.

Anschließend an diese Versuche habe ich, von Dibenzamid ausgehend, zwei neue Triazole dargestellt und schließlich habe ich noch die Einwirkung von Hydrazinsalzen auf Diparatoluylamid studiert, welche zu analogen Resultaten wie unter Zugrundelegung von Dibenzamid führte.

Experimentelles.

Ich habe auf dem neuen Wege zuerst versucht, schon bekannte Triazole herzustellen, um die Bedingungen, unter denen Reaktion eintritt, festzustellen und zu untersuchen, ob dieselbe eine Abart der Pellizzari'schen oder eine eigene sei.

3, 5-Diphenyl-1, 2, 4-Triazol.



In wässeriger Lösung liefern Dibenzamid und Semicarbazidhydrochlorid, das mit der äquivalenten Menge Natriumacetat versetzt war, auch beim Kochen und langer Einwirkung

[1] Gazz. Chim. ital., *24*, II, p. 222; *26*, II, p. 413; *31*, II, p. 105; *41*, II, p. 29.

kein Diphenyltriazol. Es konnten hierbei immer nur Zersetzungsprodukte des Dibenzamids nachgewiesen werden.

Beim Zusammenschmelzen aber geben die Substanzen befriedigende Ausbeuten an Diphenyltriazol:

2 *g* Dibenzamid und 2 *g* Semicarbazidhydrochlorid werden in der Reibschale innig miteinander gemengt und hierauf in einem Kölbchen im Paraffinbad auf 150 bis 160° erhitzt. Das pulverige Gemisch wird hierbei unter Entwicklung von Wasserdämpfen und teilweisem Schmelzen kompakt. Nach Ablauf einer halben Stunde ist die Reaktion beendigt. Längeres Erhitzen hat nicht zu besseren Resultaten geführt. Das Reaktionsprodukt wird mit Alkohol erwärmt, wobei teilweise Lösung eintrat. Filtriert, blieben 0·56 *g* eines weißen Pulvers zurück, welches aus heißem Wasser mehrmals umkrystallisiert wurde. Unter dem Mikroskop zeigten sich schöne, an den Spitzen abgestumpfte Pyramiden, die einen Schmelzpunkt von 253° unter Zersetzung und Gasentwicklung aufwiesen und Hydrazodicarbonamid vorstellten.

1·502 *mg* Substanz gaben (nach Abzug von 2% des Volumens) 0·666 cm^3 N (702 *mm*, 20°) nach Pregl.

1·535 *mg* Substanz gaben (nach Abzug von 2% des Volumens) 0·676 *cm* N (698 *mm*, 19°) nach Pregl.

$C_2H_6O_2N_4$: Berechnet N: 47·46%.
Gefunden N: 47·71, 47·30%.

Das von Hydrazodicarbonamid abgelaufene Filtrat wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und daraus mit Wasser ein weißer dicker Niederschlag gefällt. Zur Reinigung wurde derselbe in Kalilauge unter gelindem Erwärmen gelöst, von einem geringen Rückstande abfiltriert und mit Salzsäure versetzt. Es fällt wieder die dicke Masse, bestehend aus Diphenyltriazol und Benzoesäure. Durch Auskochen mit Wasser wird letztere beseitigt und das Diphenyltriazol aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es zeigten sich farbige kleine Tafeln vom Schmelzpunkt 190 bis 191° (unkorr.) Pinner,[1] der dasselbe Triazol auf anderem Wege erhielt, gibt den Schmelzpunkt 192° an.

[1] Ann., *297* (265).

3·383 *mg* Substanz gaben (nach Abzug von 2% des Volumens) 0·543 *cm*³ N (713 *mm*, 19°) nach Pregl.
0·5552 *g* Substanz verloren, bei 110° getrocknet, 0·0420 *g* H_2O.

$C_{14}H_{11}N_3.H_2O$: Berechnet N: 17·57, H_2O: 7·53%.
Gefunden N: 17·61, H_2O: 7·56%.

Die folgenden Analysen wurden mit der bei 110° getrockneten Substanz ausgeführt.

2·963 *mg* Substanz gaben (nach Abzug von 2% des Volumens) 0·526 *cm*³ N (709 *mm*, 20°) nach Pregl.
4·336 *mg* Substanz gaben 12·086 *mg* CO_2 und 1·806 *mg* H_2O nach Pregl.

$C_{14}H_{11}N_3$: Berechnet N: 19·00, C: 76·02, H: 4·98%.
Gefunden N: 19·29, C: 76·02, H: 4·62%.

Obwohl Schmelzpunkt und Analyse einwandfrei ergaben, daß Diphenyltriazol vorliegt, habe ich nach den Angaben Pinner's[1] das Acetylderivat und zwei Silbersalze davon hergestellt.

Acetyldiphenyltriazol.

Die Substanz wurde mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler 3 Stunden erhitzt und das Reaktionsgemisch in Wasser eingetragen. Der sich abscheidende Körper wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten feine Nadeln vom Schmelzpunkt 107 bis 108°.

3·412 *mg* Substanz gaben (nach Abzug von 2% des Volumens) 0·5018 *cm*³ N (710 *mm*, 16°) nach Pregl.
3·924 *mg* Substanz gaben (nach Abzug von 2% des Volumens) 0·5723 *cm*³ N (711 *mm*, 17°) nach Pregl.

$C_{14}H_{10}N_3.CO.CH_3$: Berechnet N: 15·96%.
Gefunden N: 16·23, 16·06%.

Diphenyltriazolsilber.

Bei Zugabe von alkoholischem Silbernitrat zu in Alkohol gelöstem Triazol fällt sogleich ein weißer körniger Niederschlag, der in heißem Wasser und Alkohol unlöslich ist. Schmelzpunkt 246° unter Zersetzung.

---

[1] Ann., *297* (256 bis 257).

0·1146 *g* Substanz gaben 0·0373 *g* Ag.

$C_{14}H_{10}N_3Ag$: Berechnet Ag: 32·92%.
Gefunden Ag: 32·59%.

Di-Diphenyltriazolsilber.

Beim Zusammengießen von mit Salpetersäure versetzten alkoholischen Lösungen von Diphenyltriazol und Silbernitrat fällt auch ein weißer Niederschlag, der aber unter dem Mikroskop feine Nadeln darstellt und sich aus heißer verdünnter Salpetersäure umkrystallisieren läßt. Schmelzpunkt 190 bis 200° unter Zersetzung.

0·2606 *g* Substanz gaben 0·0512 *g* Ag.

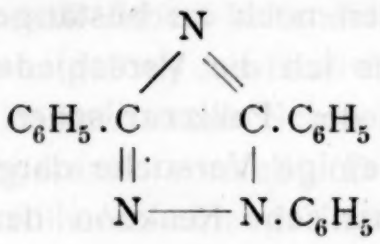
$C_{14}H_{10}N_3Ag \cdot C_{14}H_{11}N_3$: Berechnet Ag: 19·67%.
Gefunden Ag: 19·64%.

Es kann keinem Zweifel mehr unterliegen, daß das gesuchte Diphenyltriazol vorliegt. In bezug auf die Ausbeute ist zu erwähnen, daß sie trotz der verlustreichen Trennung von Benzoesäure und benzoyliertem Semicarbazid eine verhältnismäßig gute zu nennen ist.

Daß es sich bei dieser Art der Triazolbildung nicht um die Pellizzari'sche Reaktion handeln konnte, wurde durch folgenden Versuch dargetan.

2 *g* Benzamid und 2 *g* Benzoylhydrazin wurden eine halbe Stunde auf 150° erhitzt, wobei das Gemisch zu einer klaren Flüssigkeit zusammenschmilzt. Die erkaltete feste Masse wurde mit Äther ausgezogen. Es blieben 2·3 *g* eines weißen Pulvers ungelöst, welches nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 112° zeigte, sich also als unverändertes Benzoylhydrazin erwies. Nach Abdestillieren des Äthers resultierten 1·5 *g* eines festen Rückstandes, welcher in heißem Wasser löslich war und daraus in bei 127° schmelzenden Blättchen krystallisierte, d. h. Benzamid war. Die Komponenten der Diphenyltriazoldarstellung nach Pellizzari treten daher unter diesen Verhältnissen noch nicht in Reaktion.

1,3,5-Triphenyl-1,2,4-Triazol.



Die Versuche aus Dibenzamid und Phenylhydrazinhydrochlorid in alkoholischer oder essigsaurer Lösung Triphenyltriazol zu erhalten, verliefen fast erfolglos, da sich nur Spuren davon bildeten. Auch hier mußten die Substanzen zusammengeschmolzen werden, um befriedigende Ausbeuten zu erhalten.

3 *g* Dibenzamid und 2 *g* Phenylhydrazinhydrochlorid werden in der Reibschale innig gemengt und in einem Kölbchen im Paraffinbade bei 150° etwa eine halbe Stunde erhitzt. Das Gemisch wird dabei zähflüssig und homogen. Hierauf wird das Reaktionsprodukt, nachdem die an die kälteren Teile des Kolbens sublimierte Benzoesäure mechanisch entfernt worden war, mit Äther am Rückflußkühler erwärmt. Die Ätherauszüge lieferten beim Verdunsten 2·5 *g* eines gefärbten Öles, welches nach längerem Stehen im Vakuum erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisiert, resultierten 0·7 *g* reines Triphenyltriazol vom Schmelzpunkt 103 bis 104°.

3·567 *mg* Substanz gaben (nach Abzug von 2% des Volumens) 0·470 *cm*³ N (710 *mm*, 24°) nach Pregl.

3·816 *mg* Substanz gaben 11·285 *mg* CO_2 und 1·741 *mg* H_2O nach Pregl.

$C_{20}H_{15}N_3$: Berechnet N: 14·14, C: 80·80, H: 5·05%.
Gefunden N: 14·26, C: 80·60, H: 5·06%.

Schmelzpunkt und Zusammensetzung ergeben einwandfrei die Übereinstimmung dieses Körpers mit dem von Engelhardt[1] und Pellizzari[2] hergestellten Triphenyltriazol. Auch in den sonstigen Eigenschaften, Löslichkeit, Krystallform usw. zeigen sich vollständige Übereinstimmungen, so

---

[1] Journal für prakt. Chemie, *54* (152).

[2] Gazz. Chim., *41*, II (1911), p. 37.

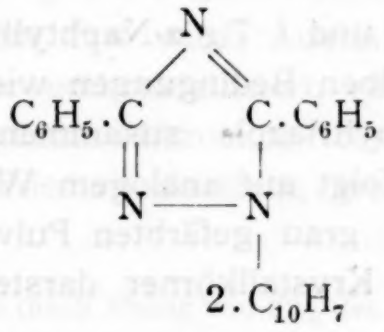
daß hier davon abgesehen wurde die Identität durch Herstellung von Derivaten noch zu bestätigen.

Wohl aber habe ich die Verschiedenheit dieser Art der Triazolbildung von der Pellizzari'schen Reaktion auch in diesem Falle durch einige Versuche dargetan.

Um die Pellizzari'sche Reaktion der Triazolbildung zugrunde legen zu können, müßte man annehmen, daß sich aus Dibenzamid und Phenylhydrazinhydrochlorid Benzamid und Benzoylphenylhydrazin bilden würde, die dann in weiterer Einwirkung das Triazol liefern würden. Pellizzari destilliert Benzamid und Benzoylphenylhydrazin und kommt dabei zu Temperaturen über 250°. Um zu prüfen, ob sich schon bei 150 bis 160° nach Pellizzari Triphenyltriazol bilden würde, habe ich 1 *g* Benzamid und 1·7 *g* Benzoylphenylhydrazin in der Reibschale gemengt und das Gemisch durch eine halbe Stunde auf 150 bis 160° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde hierauf mit kochendem Äther ausgezogen. Es blieben 1·72 *g* Rückstand, der sich als zum größten Teile aus Benzoylphenylhydrazin bestehend erwies. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigten sich nämlich feine Prismen vom Schmelzpunkt 167 bis 168°. Die ätherische Lösung ließ nach dem Verdunsten einige Zehntel Gramm eines festen Rückstandes zurück, in welchem auch durch umständliche Trennungen kein Triphenyltriazol nachweisbar war. Der Versuch beweist zwar zur Genüge, daß bei halbstündigem Erhitzen auf 150 bis 160° die Pellizzari'sche Reaktion noch nicht vor sich geht, doch wurde der Vollständigkeit halber noch die Einwirkung von freiem Phenylhydrazin auf Dibenzamid studiert. Es läge kein Grund vor, daß, wenn sich salzsaures Phenylhydrazin und Dibenzamid in Benzamid und Benzoylphenylhydrazin umlagern und dann nach Pellizzari Triazol liefern würden, dies nicht auch bei Anwendung von freiem Phenylhydrazin erfolgen könnte. Es wurden 2 *g* Dibenzamid und 1 *g* Phenylhydrazin in einem Kölbchen im Ölbade erhitzt. Schon bei Temperaturen unter 100° wird das Gemisch flüssig und entwickelt Wasserdampf. Die Temperatur wird auf 150° gesteigert und eine halbe

Stunde dort gehalten. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt mit kochendem Äther behandelt. Es blieben 2·02 *g* eines weißen Pulvers ungelöst, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol feine Prismen vom Schmelzpunkt 168° zeigte, also Benzoylphenylhydrazin vorstellt. Die ätherische Lösung ließ nach dem Abdestillieren eine geringe Menge eines festen Körpers zurück, welcher zur Hauptsache aus α,β-Dibenzoylhydrazin bestand. Bei Anwendung von freiem Phenylhydrazin tritt also nur Benzoylierung ein.

1-(2-Naphtyl)-3, 5-Diphenyl-1, 2, 4-Triazol.



2 *g* Dibenzamid und 1 *g* β-Naphtylhydrazinhydrochlorid werden bei 150° zusammengeschmolzen. Nach halbstündigem Erhitzen, wobei die anfangs kompakte Masse trägflüssig wird, war die Reaktion beendigt. Das nach dem Erkalten feste Reaktionsgemisch wurde mit Äther ausgezogen, wobei etwa zwei Drittel desselben in Lösung ging. Nach Abdampfen des Äthers blieben im Kolben 2 *g* eines halbfesten Öles zurück, welches nach einiger Zeit erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhielt ich 0·61 *g* einer schwach gelb gefärbten Substanz, welche unter dem Mikroskop farblose Krystallkörner vorstellte und ihren Schmelzpunkt, der bei 140 bis 141° lag, auch nach nochmaligem Umkrystallisieren nicht mehr änderte.

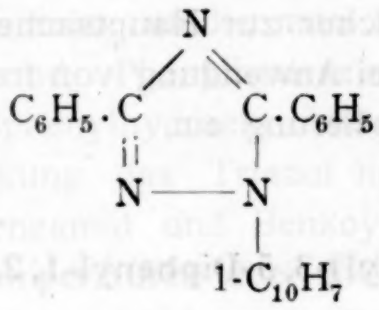
3·127 *mg* Substanz gaben (nach Abzug von 2% des Volumens) 0·3626 cm^3 N (704 *mm*, 23°) nach Pregl.

3·142 *mg* Substanz gaben 9·609 *mg* CO_2 und 1·328 *mg* H_2O nach Pregl.

$C_{24}H_{17}N_3$: Berechnet N: 12·10, C: 83·00, H: 4·90%.
Gefunden N: 12·39, C: 83·40, H: 4·69%.

Dies Triazol hat schon **Engelhardt**[1] dargestellt und stimmen die von ihm angegebenen Eigenschaften hiermit überein.

1-(1-Naphtyl)-3, 5-Diphenyl-1, 2, 4-Triazol.



2 *g* Dibenzamid und 1·7 *g* α-Naphtylhydrazinhydrochlorid werden unter denselben Bedingungen wie bei der Darstellung des β-Naphtyldiphenyltriazols zusammengeschmolzen. Auch die Abscheidung erfolgt auf analogem Wege. Es resultierten 0·57 *g* eines leicht grau gefärbten Pulvers, das unter dem Mikroskop farblose Krystallkörner darstellt, welche bei 131 bis 132° schmelzen.

4·009 *mg* Substanz gaben (nach Abzug von 2% des Volumens) 0·4508 *cm*³ N (712 *mm*, 23°) nach Pregl.

3·882 *mg* Substanz gaben 11·776 *mg* CO_2 und 1·783 *mg* H_2O nach Pregl.

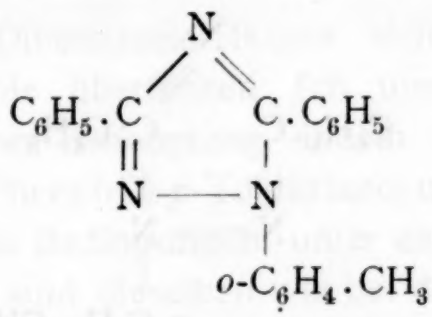
$C_{24}H_{17}N_3$: Berechnet N: 12·10, C: 83·00, H: 4·90%.
Gefunden N: 12·15, C: 82·73, H: 5·10%.

In seinen Eigenschaften schließt sich dieses Triazol dem isomeren β-Naphtyldiphenyltriazol an. Es ist eine schwache Base, die kein Pikrat zu bilden vermag und deren Hydrochlorid beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Triazols als schmierige Masse herausfällt, welche bei Behandlung mit Alkohol oder Wasser das ursprüngliche Produkt zurückbildet.

---

[1] Journal für prakt. Chemie, *54* (165).

1-(*o*-Tolyl)-3, 5-Diphenyl-1, 2, 4-Triazol.[1]



2 *g* Dibenzamid und 1·4 *g* *o*-Tolylhydrazinchlorhydrat werden bei 150° zusammengeschmolzen. Innerhalb einer halben Stunde ist die Schmelze bläschenfrei und wird nach dem Erkalten mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestillieren desselben blieben 1·5 *g* eines gefärbten Öles zurück, welches nach längerem Stehen fest wird. Aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert, resultierte ein weißes Pulver, das unter dem Mikroskop rosettenartig gelagerte Nadeln oder feine Prismen darstellt, welche bei 87 bis 88° schmelzen.

3·569 *mg* Substanz gaben (nach Abzug von 2% des Volumens) 0·4459 *cm*³ N (717 *mm*, 21°) nach Pregl.

3·675 *mg* Substanz gaben 10·935 *mg* CO_2 und 1·758 *mg* H_2O nach Pregl.

$C_{21}H_{17}N_3$: Berechnet N: 13·50, C: 81·03, H: 5·46%.
Gefunden N: 13·68, C: 81·15, H: 5·31%.

Das Triazol ist eine schwache Base. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine ätherische Lösung desselben fällt das Hydrochlorid in Form eines weißen Pulvers, welches abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet wird.

0·2784 *g* Substanz gaben 0·1119 *g* AgCl.

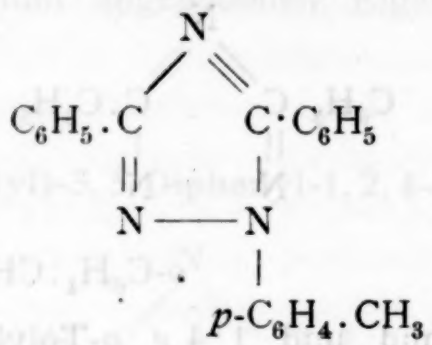
$C_{21}H_{17}N_3.HCl$: Berechnet Cl: 10·21%.
Gefunden Cl: 10·20%.

Es schmilzt unter Abgabe von Chlorwasserstoff bei 178°. Auch bei Behandlung mit Alkohol oder Wasser zersetzt es sich unter Rückbildung des Triazols.

---

[1] v. Walther und Krumbiegel (Journal für prakt. Chemie, *67*, p. 484) erwähnen ein 1-*o*-Tolyl-3, 5-Diphenyltriazol, das sie aber nicht krystallisiert erhielten und nicht analysierten.

1-(*p*-Tolyl)-3, 5-Diphenyl-1, 2, 4-Triazol.



2 *g* Dibenzamid und 1·4 *g* *p*-Tolylhydrazinchlorhydrat werden bei 150° zusammengeschmolzen. Nach halbstündigem Erhitzen sind in der Schmelze keine Bläschen mehr zu bemerken. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung läßt beim Verdunsten beiläufig 2 *g* eines gefärbten Öles zurück, das im Vakuum bald erstarrt. Aus wenig Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich 0·56 *g* reines Triazol in Gestalt von farblosen Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 109° zeigen. Es stimmt darin mit dem von Walther und Krumbiegel[1] auf anderem Wege dargestellten gleichen Triazol überein.

3·545 *mg* Substanz gaben (nach Abzug von 2% des Volumens) 0·4254 cm^3 N (723 *mm*, 22°) nach Pregl.
4·024 *mg* Substanz gaben 1·857 *mg* H_2O und 11·910 *mg* CO_2 (nach Pregl).

$C_{21}H_{17}N_3$: Berechnet N: 13·50, C: 81·03, H: 5·46%.
Gefunden N: 13·31, C: 80·72, H: 5·12%.

Das Chlorhydrat des Triazols fällt beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Ätherlösung desselben. Es stellt ein weißes Pulver dar, welches unter Abgabe von Chlorwasserstoff bei 172° schmilzt. Bei Behandlung mit Wasser und Alkohol verliert es ebenfalls Chlorwasserstoff und geht in das freie Triazol über.

0·1882 *g* Substanz gaben 0·0774 *g* AgCl.

$C_{21}H_{17}N_3.HCl$: Berechnet Cl: 10·21%.
Gefunden Cl: 10·15%.

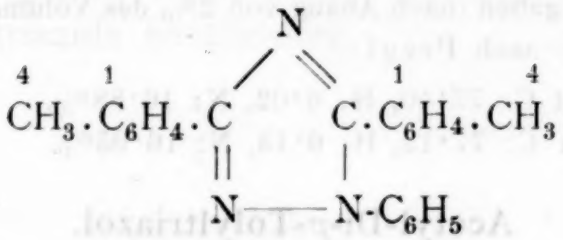
---

[1] Journ. für prakt. Chemie, *67* (487).

3, 5-Tolyltriazole.

Analog dem Dibenzamid lassen sich auch Homologe desselben in Triazole überführen. Ich überzeugte mich von der Richtigkeit dieser Behauptung, indem ich aus dem Di-paratoluylamid das Phenyl-Di-*p*-Tolyltriazol und das Di-*p*-Tolyltriazol herstellte. Die Bedingungen, unter denen diese Triazole dargestellt wurden, sind dieselben wie bei den entsprechenden Phenyltriazolen, so daß ich nur darauf hinzuweisen brauche.

1-Phenyl-3, 5-Di-*p*-Tolyl-1, 2, 4-Triazol.



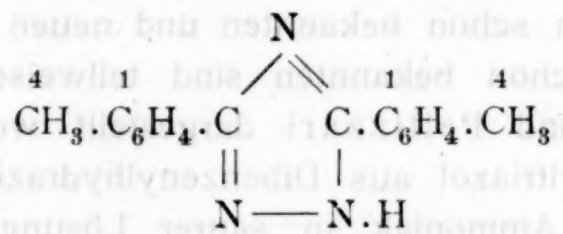
Aus 2 *g* Di-*p*-Toluylamid und 1·1 *g* Phenylhydrazinhydrochlorid durch Zusammenschmelzen, analog der Darstellung des Triphenyltriazols.

Es stellt Blättchen vom Schmelzpunkt 115° dar und stimmt darin mit dem von Engelhardt[1] auf anderem Wege erhaltenen Di-*p*-Tolylphenyltriazol überein.

3·303 *mg* Substanz gaben (nach Abzug von 2% des Volumens) 0·4018 *cm*³ N (718 *mm*, 24°) nach Pregl.

$C_{22}H_{19}N_3$: Berechnet N: 12·92%.
Gefunden N: 13·21%.

3, 5-Di-*p*-Tolyl-1, 2, 4-Triazol.



Aus 2 *g* Di-*p*-Toluylamid und 2 *g* Semicarbazidhydrochlorid durch Zusammenschmelzen analog dem Diphenyltriazol. Es krystallisiert mit einem Mol Krystallwasser in

[1] Journal für prakt. Chem., *54*, 160.

glänzenden rhomboedrischen Blättchen, die einen Schmelzpunkt von 246° zeigen. Dasselbe Triazol hat Pinner[1] dargestellt.

0·4652 *g* Substanz verloren, bei 100° getrocknet, 0·0320 *g* an Gewicht.

$C_{16}H_{15}N_3.H_2O$: Berechnet H_2O: 6·74%.
Gefunden H_2O: 6·87%.

Die folgenden Analysen wurden mit der getrockneten Substanz ausgeführt.

3·626 *mg* Substanz gaben 2·002 *mg* H_2O und 10·254 *mg* CO_2 nach Pregl.
3·328 *mg* Substanz gaben (nach Abzug von 2% des Volumens) 0·5096 *cm³* N (719 *mm*, 18°) nach Pregl.

$C_{16}H_{15}N_3$: Berechnet C: 77·10, H: 6·02, N: 16·88%.
Gefunden C: 77·12, H: 6·13, N: 16·95%.

Acetyl-Di-*p*-Tolyltriazol.

Durch zwölfstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht das Di-*p*-Tolyltriazol in sein Acetylderivat über. Dasselbe stellt fächerartig gelagerte Nadelbüschel dar und schmilzt bei 128°.

2·838 *mg* Substanz gaben (nach Abzug von 2% des Volumens) 0·3783 *cm³* N (712 *mm*, 24°) nach Pregl.

$C_{16}H_{14}N_3 \cdot CO.CH_3$: Berechnet N: 14·43%.
Gefunden N: 14·35%.

Zusammenfassung.

Ausgehend von Dibenzamid, beziehungsweise Di-*p*-Toluylamid habe ich durch Zusammenschmelzen mit Hydrazinsalzen eine Reihe von schon bekannten und neuen Triazolen hergestellt. Die schon bekannten sind teilweise von Pinner, Engelhardt und Pellizzari dargestellt worden. Pinner erhielt Diphenyltriazol aus Dibenzenylhydrazidin durch Abspaltung von Ammoniak in saurer Lösung. Engelhardt stellte verschiedene Triazole durch Einwirkung von primären Hydrazinen auf Nitrile unter dem Einfluß von Natrium dar. Die sich hierbei abspielenden Vorgänge sind jedoch wenig

[1] Liebigs Ann., *298*, 12.

aufgehellt. Pellizzari endlich stellte, wie schon einleitend erwähnt wurde, durch Destillation von Säureamiden mit Säurehydraziden Triazole her. Auf letztere Reaktion schien sich die Triazolbildung, ausgehend von Dibenzamid und dessen Homologen zurückführen zu lassen. Die diesbezüglichen Versuche aber führten zu dem Ergebnis, daß hier keine Variation der Pellizari'schen, sondern eine auch für sekundäre aromatische Säureamide charakteristische Reaktion vorliegt. An neuen Körpern sind in dieser Arbeit das 1-(1-Naphtyl)-3,5-Diphenyltriazol, das 1-(*o*-Tolyl)-3, 5-Diphenyltriazol und dessen Chlorhydrat, sowie das Chlorhydrat des 1-(*p*-Tolyl)-3, 5-Diphenyltriazols beschrieben.

Verhalten von Tellur gegen Wasserstoffsuperoxyd

Von

Georg Schluck

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1916)

Gemäß der Feststellung von Thenard[1] gehört Tellur zu jenen Körpern, welche auf Wasserstoffsuperoxyd keinen Einfluß ausüben, und in der Tat gelang es auch Gutbier und Resenscheck[2] nicht, Wasserstoffsuperoxyd und Tellur miteinander in Reaktion zu bringen. Erst als sie das Tellur in Kalilauge auflösten und diese Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd behandelten, gelangten sie zu dem Kaliumsalz der Tellursäure.

In vorliegender Arbeit wurde nun nochmals das Verhalten von Tellur in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxydlösungen untersucht und es gelang bei entsprechend feiner Verteilung des Tellurs, beziehungsweise bei hinreichender Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds, das Tellur in Wasserstoffsuperoxyd aufzulösen.

Das bei den nachstehenden Versuchen zur Anwendung gelangende, von Verunreinigungen freie, reine Tellur wurde in der Weise erhalten, daß zirka 97% käufliches Tellur

---

[1] Gmelin-Kraut, Handb. der anorg. Chem., Bd. I, Abt. 1, p. 138.

[2] Zeitschr. für anorg. Chem., *42* (1904), p. 174.

zunächst nach dem elektrolytischen Reinigungsverfahren von Himly[1] einer Vorreinigung unterworfen und das hierbei in Form eines tiefschwarzen krystallinischen Pulvers erhaltene Tellur zweimal im Wasserstoffstrome destilliert wurde. Bei der Analyse der durch Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Tellur erhaltenen Produkte wurde als Reduktionsmittel eine 20prozentige Hydrazinhydratlösung verwendet. Die Versuche erstreckten sich zunächst auf die Einwirkung von verdünntem Wasserstoffsuperoxyd auf kolloidales Tellur, welches nach der Zerstäubungsmethode von E. Müller und R. Lucas[2] erhalten wurde, und es zeigte sich hierbei, daß schon durch Zusatz einer sehr geringen Menge von Wasserstoffsuperoxyd (0·15% der Wassermenge, in der das Tellur kolloidal gelöst war) eine vollständige molekulare Auflösung des braunen Tellursols erfolgte. Durch vorsichtiges Konzentrieren einer größeren Menge in Wasserstoffsuperoxyd gelöstem kolloidalen Tellur und Versetzen mit konzentrierter Salpetersäure schieden sich die für die Tellursäure charakteristischen oktaedrischen Krystalle aus, welche, mit konzentrierter Salzsäure erhitzt, in der für das sechswertige Tellur charakteristischen Weise Chlor freimachten, beim Erhitzen im Glasröhrchen unter Wasserabgabe zu einer gelben Flüssigkeit schmolzen und beim Erkalten wieder zu einer weißen Masse erstarrten.

Eine Analyse der Krystalle konnte nicht vorgenommen werden, da deren Menge hiezu nicht ausreichte. Da es sich aber bei späteren Versuchen zeigte, daß durch Behandeln von amorphem Tellur mit Wasserstoffsuperoxyd Krystalle erhalten wurden, welche sowohl der gleichen Krystallform angehörten, als auch die oben angeführten Reaktionen zeigten und auch durch die Analyse als Tellursäure agnosziert werden konnten, so kann wohl mit Sicherheit angenommen werden, daß die bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf kolloidales Tellur nach Konzentration der Lösung und Zusatz von Salpetersäure ausgeschiedenen Krystalle Tellursäure sind.

---

[1] Schriften des Naturwissenschaftlichen Vereines für Schleswig-Holstein, Bd. II, Kiel 1876, p. 117, 123.

[2] Zeitschr. für Elektrochemie, *11* (1905), p. 521.

Ganz anders verhält sich aber krystallisiertes Tellur, welches in der Kälte, selbst bei Anwendung von 30prozentigem Wasserstoffsuperoxyd, keinerlei erkennbare Veränderung zeigte. In dieser Hinsicht erscheinen die Feststellungen von Thenard,[1] beziehungsweise von Gutbier und Resenscheck[2] bestätigt.

Um krystallisiertes Tellur in Wasserstoffsuperoxyd aufzulösen, bedarf es einer wesentlich höher konzentrierten Wasserstoffsuperoxydlösung. So zum Beispiel gehen 0·39 *g* reines krystallisiertes Tellur, welche in einer Achatreibschale feinst zerrieben und in einem langhalsigen Quarzglaskölbchen mit 3 cm^3 60prozentigem Wasserstoffsuperoxyd übergossen wurden, erst nach ungefähr achtstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade und mehrmaligem Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd in Lösung, wobei es sich zeigte, daß in dem Maße, als sich Tellursäure bildete, auch die Auflösung des Tellurs beschleunigt wurde. Nach dem Erkalten wurde der Kölbcheninhalt in absoluten Alkohol eingegossen, die ausfallenden Krystalle mit Alkohol mehrmals gewaschen und schließlich im Exsikkator getrocknet. Die Reaktion auf Tellursäure mit konzentrierter Salzsäure traf zu; die Krystalle waren klein, aber wohl ausgebildet und zeigten zum Teil Prismenform. Die Analyse von 0·2426 *g* der Krystalle ergab 0·1350 *g* Tellur, welche Menge einem Gehalt von 55·65% Tellur entspricht. Da der berechnete Tellurgehalt der Tellursäure 55·56% beträgt, so ist dieses Produkt als reine Tellursäure anzusprechen.

Amorphes, aus salzsaurer Lösung durch schwefelige Säure ausgefälltes Tellur, welches nach dem Auswaschen bei 105° C. getrocknet wurde, zeigt ein ähnliches Verhalten wie das krystallisierte Tellur und geht erst nach längerem Erhitzen mit starkem Wasserstoffsuperoxyd in Lösung. Übergießt man aber beispielsweise 1·65 *g* frisch gefälltes amorphes Tellur, welches nur durch Waschen mit Alkohol und Äther von Wasser befreit worden war, in einem langhalsigen Quarzglaskölbchen zunächst mit 1 cm^3 60prozentigem Wasserstoffsuperoxyd, so geht das Tellur unter starkem Erwärmen zum

---

[1] L. c.

[2] L. c.

größten Teil in Lösung, welcher Lösungsprozeß durch Zusatz von weiteren Mengen Wasserstoffsuperoxyd (3 cm^3) und Erwärmen vollendet wurde.

Nach dem Erkalten wurde die Lösung in konzentrierte Salpetersäure gegossen, worauf sich nach einiger Zeit rein weiße oktaedrische Krystalle ausschieden, welche mehrmals mit Alkohol gewaschen und schließlich im Exsikkator getrocknet wurden. Diese Krystalle zeigten die bekannten Reaktionen der Tellursäure. Bei der quantitativen Untersuchung ergaben 0·2436 *g* Substanz 0·1354 *g* Tellur, entsprechend 55·61%, während bei einer zweiten Bestimmung 0·2404 *g* Substanz 0·1340 *g* Tellur, entsprechend 55·74%, enthielten, so daß auch diese untersuchten Krystalle aus reiner Tellursäure bestanden.

Da das bei vorstehenden Versuchen verwendete hochkonzentrierte Wasserstoffsuperoxyd zwecks Konservierung geringe Mengen Schwefelsäure enthielt und immerhin der Einwand hätte geltend gemacht werden können, daß die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf das Tellur durch eine katalytische Wirkung der Schwefelsäure bedingt werde, so wurden diese Versuche auch mit starkem schwefelsäurefreien Wasserstoffsuperoxyd wiederholt, wobei es sich zeigte, daß auch bei Abwesenheit von Schwefelsäure sowohl amorphes als auch krystallisiertes Tellur durch starkes Wasserstoffsuperoxyd in Tellursäure übergeführt wurde.

Zum Schlusse wurde noch die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Tellurelektroden, welche sich in Wasserstoffsuperoxydlösungen verschiedener Konzentration befanden, untersucht und auch hierbei festgestellt, daß sowohl bei Anwendung einer Tellurkathode als auch bei Anwendung einer Telluranode Tellursäure gebildet wurde. Überdies zeigte sich außer der Bildung von Tellursäure bei Anwendung einer in 1·5prozentiges Wasserstoffsuperoxyd eintauchenden Tellurkathode, daß an derselben grauschwarze, zusammenhängende Flocken entstanden, welche entweder dauernd an der Kathode haften blieben oder nach und nach zu Boden fielen. Die Kathode selbst blieb hierbei blank und glänzend.

Bei den bisherigen Arbeiten, bei welchen Tellurkathoden in Anwendung standen, zeigte es sich, daß das Tellur sowohl kathodisch zerstäubt, als auch in Tellurwasserstoff übergeführt wurde (siehe z. B. die Arbeiten von Magnus,[1] beziehungsweise von E. Müller und R. Lucas[2]). Da nun einerseits durch Einleiten von nach der Methode von Ernyei[3] hergestelltem Tellurwasserstoff in 1·5prozentiges Wasserstoffsuperoxyd dieselben grauschwarzen Flocken erhalten werden konnten wie bei der Elektrolyse unter Anwendung von 1·5prozentigem Wasserstoffsuperoxyd und andrerseits bei den früheren Versuchen festgestellt wurde, daß zerstäubtes Tellur schon von 0·15prozentigem Wasserstoffsuperoxyd aufgelöst wird, so erscheint der Schluß gerechtfertigt, daß auch in Wasserstoffsuperoxyd die Tellurkathode zunächst durch den elektrischen Strom unter Tellurwasserstoffentwicklung zerstäubt wird. Ist nun das Wasserstoffsuperoxyd zirka 1·5prozentig, so wird nur das zerstäubte Tellur gelöst, während der Tellurwasserstoff zu Tellur oxydiert wird; ist hingegen das Wasserstoffsuperoxyd von höherer Konzentration, so wird sowohl das zerstäubte Tellur als auch der Tellurwasserstoff zu Tellursäure oxydiert.

Zusammenfassend seien nachstehende Beziehungen zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Tellur festgestellt:

Krystallisiertes Tellur löst sich selbst in starkem Wasserstoffsuperoxyd (60prozentig) nur schwer zu Tellursäure auf, wobei die Lösungsgeschwindigkeit mit der Bildung der Tellursäure zunimmt.

Amorphes, bei 105° C. getrocknetes Tellur verhält sich ähnlich wie das krystallisierte Tellur, während amorphes, nur durch Behandeln mit Alkohol und Äther getrocknetes Tellur bei Einwirkung von starkem Wasserstoffsuperoxyd unter Wärmeentwicklung ziemlich leicht gelöst wird.

Kolloidales Tellur ist schon in sehr verdünntem Wasserstoffsuperoxyd löslich.

---

[1] Pogg. Ann., *17* (1829), p. 521.

[2] L. c.

[3] Zeitschr. für anorg. Chem., *25* (1900), p. 313.

Bei Durchgang des elektrischen Stromes gehen Tellur-Elektroden, welche sich in einem wasserstoffsuperoxydhaltigen Elektrolyten befinden, in Form von Tellursäure in Lösung, wobei an der Kathode das Tellur zunächst unter gleichzeitiger Bildung von Tellurwasserstoff zerstäubt und dann erst durch Wasserstoffsuperoxyd weiter oxydiert wird.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für anorganische Chemie an der Technischen Hochschule zu Wien ausgeführt und sei hiermit Herrn Prof. Dr. Max Bamberger für den Hinweis auf dieses Arbeitsgebiet der ergebenste Dank aus gesprochen.

Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Studien

Nr. 1

Die Größe der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Von

Anton Skrabal

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Karl-Franzens-Universität zu Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Mai 1916)

Die mit vorliegender Arbeit eröffneten theoretischen und experimentellen Untersuchungen wurden durch kinetische Messungen auf einem speziellen Gebiete, deren vorläufiges Ergebnis zu allgemeinen Fragen der chemischen Kinetik hinüberleitete, angeregt. Die vorliegende erste Mitteilung ist wesentlich programmatischen Inhalts und betrifft zum Teil Arbeitshypothesen, welche vornächst an schon vorhandenem experimentellen Material auf ihre Eignung geprüft werden sollen.

Das Problem der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ist zweifacher Art. Einmal ist die funktionelle Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Temperatur aufzustellen und an der Erfahrung zu überprüfen und dann sind die Konstanten dieser Funktion, also die Größe der Temperaturabhängigkeit, zu ermitteln. Der erste Teil des Problems ist auch heute noch nicht restlos gelöst, d. h. nicht so vollkommen wie etwa die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer. Dies darf uns nicht daran hindern, dem zweiten Teil

der Frage näherzutreten, obgleich alsdann das Ergebnis nur mehr oder weniger empirischer Natur sein kann. Eine eingehende Untersuchung dieser Angelegenheit kann aber auch befruchtend auf den ersten Teil der Frage wirken, wenn hierdurch neue Zusammenhänge aufgedeckt werden.

Die R. G. T.-Regel. Die erste aus der Erfahrung geschöpfte und über die Größe der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit Auskunft gebende Regel verdankt man bekanntlich J. H. van't Hoff,[1] welcher beobachtete, »daß der Quotient der Geschwindigkeiten bei gleichen Temperaturintervallen von Reaktion zu Reaktion meistens wenig differiert und für 10° ziemlich oft in die Nähe von 2 bis 3 fällt«. Nach dem Vorgange von A. Kanitz[2] wird dieser Erfahrungssatz Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel, kurz R. G. T.-Regel, und das Verhältnis der Geschwindigkeiten für eine Temperaturspanne von 10° Temperaturquotient[3] genannt und mit Q_{10} bezeichnet.

Die späteren Untersuchungen haben die Grenzen für Q_{10} etwas erweitert, doch kann man mit J. v. Halban[4] den Anschluß an die Erfahrung wieder herstellen, wenn man der R. G. T.-Regel folgende Form gibt: »Die Temperaturquotienten meßbarer Reaktionen liegen im allgemeinen zwischen 1 und 7 und häufen sich zwischen 2 und 3«. Alle innerhalb dieser Grenzen fallenden Temperaturquotienten sollen als »normale Temperaturquotienten« bezeichnet werden.

---

[1] Vgl. J. H. van't Hoff, Études de Dynamique chimique, Amsterdam 1884; J. H. van't Hoff und E. Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, Leipzig 1896; J. H. van't Hoff, Vorlesungen über theoret. und physik. Chem. I. Die chemische Dynamik, Braunschweig 1898; dasselbe, 2. Auflage, Braunschweig 1901.

[2] A. Kanitz, Biolog. Zentralbl., *27* (1907), 11.

[3] Die sehr häufig gebrauchte Bezeichnung »Temperaturkoeffizient« soll hier vermieden und für die Differentialquotienten $\frac{dk}{dT}$, beziehungsweise $\frac{d \ln k}{dT}$ reserviert bleiben.

[4] J. v. Halban, Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Habilitationsschrift, Würzburg 1909.

Die R. G. T.-Regel sagt über die Konstanz von Q_{10}, welcher Auffassung man mitunter in biochemischen Arbeiten begegnet, nichts aus. Sie befaßt sich bloß mit der »Größe der Temperaturabhängigkeit«, für welche sie in Q_{10} ein anschauliches und daher praktisches Maß liefert. Hat doch van't Hoff selbst gezeigt, daß Q_{10} »in der Mehrzahl der untersuchten Fälle mit steigender Temperatur abnimmt« und spätere Versuche bei extremen Temperaturen haben dies bestätigt. Man darf sagen, daß Q_{10} eine Temperaturfunktion ist, indem Q_{10} im allgemeinen um so größer ist, je tiefer die Temperaturen liegen, bei welchen es gemessen wurde. Ferner ergab die Erfahrung, daß Q_{10} um so mehr mit der Temperatur variiert, je tiefer die Temperatur, je größer also sein Wert ist.

Der Temperaturquotient als Funktion der Geschwindigkeit. Neben der Auffassung des Temperaturquotienten als Temperaturfunktion begegnet man mitunter auch einer anderen, welche Q_{10} als von der Geschwindigkeit abhängig ansieht. Andeutungsweise findet sich diese Auffassung bei M. Bodenstein,[1] ferner in einem Nachlasse von J. H. van't Hoff.[2] Hiernach soll der Temperaturquotient für meßbare Reaktionen normal sein, während unmeßbar langsame Reaktionen einen großen, unmeßbar rasche Reaktionen einen kleinen, bei Eins gelegenen Quotienten haben, die Geschwindigkeit der letzteren also von der Temperatur so gut wie unabhängig sein soll. Ein umfassender experimenteller Beweis für diese Auffassung ist bisher kaum versucht, geschweige denn erbracht worden. Er soll zum Teil Gegenstand vorliegender Arbeit bilden.

Um die Antibasie[3] zwischen Geschwindigkeit und Temperaturabhängigkeit derselben darzutun, hat man sich zu vergegenwärtigen, daß die Geschwindigkeit ja nicht nur von der Temperatur allein, sondern auch von eventuellen

---

[1] M. Bodenstein, Gasreaktionen in der chemischen Kinetik, Habilitationsschrift Heidelberg, Leipzig 1899.

[2] J. H. van't Hoff, Die chemischen Grundlehren nach Menge, Maß und Zeit. Braunschweig 1912.

[3] Über die Begriffe »Symbasie« und »Antibasie« siehe R. Luther, Zeitschr. f. Elektrochemie, *12* (1906), 99.

Katalysatoren, von der Natur des etwaigen Mediums, der chemischen Natur der Reaktionspartner und der Konzentration der letzteren abhängig ist. Alle diese die Geschwindigkeit beeinflussenden Faktoren sollen als die »Parameter der Reaktionsgeschwindigkeit« bezeichnet werden.

Des weiteren wird man sich zu vergegenwärtigen haben, daß diese Parameter voneinander nicht zu trennen sind, d. h. daß die Geschwindigkeit immer durch mehrere Parameter gleichzeitig bestimmt wird. Um den angebotenen Beweis zu erbringen, wird man alle Parameter bis auf einen konstant zu halten und zu zeigen haben, daß sich Q_{10} mit dem variablen Parameter derart ändert, daß der wachsenden Geschwindigkeit ein abnehmender Temperaturquotient entspricht, und das letztere für alle Parameter darzutun haben. Endlich wird zu zeigen sein, daß Q_{10} mit den einzelnen Parametern um so veränderlicher ist, je größer sein numerischer Wert, je kleiner also die Reaktionsgeschwindigkeit ist.

Die Parameterregel der Reaktionsgeschwindigkeit. Das Ergebnis der Untersuchungen vorausschickend, sei gleich hier erwähnt, daß das vorliegende experimentelle Material, obwohl es nicht sehr reichhaltig ist, für die Angemessenheit der Annahme von der Antibasie zwischen Geschwindigkeit und Größe der Temperaturabhängigkeit spricht. Alsdann eröffnet sich sofort eine weitere Perspektive und ein neuer Gedankengang führt zu einem allgemeinen Satze, in welchem der eben erwähnte Satz von der Veränderlichkeit des Temperaturquotienten implizite enthalten ist.

Die Temperatur ist nur einer der Parameter der Reaktionsgeschwindigkeit, und zwar der in seiner Wirkung bisher am meisten und am besten durchforschte. A priori stehen jedoch dem Temperaturquotienten, d. h. der Größe der Temperaturabhängigkeit, die anderen »Parameterquotienten« gleichberechtigt zur Seite. Aus Analogiegründen wird man von den Parameterquotienten im allgemeinen annehmen können, daß sie ihrem Werte nach um so kleiner sind, je größer die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Mit anderen Worten: Je rascher eine Reaktion ist, um so geringer ist die Geschwindig-

keitsänderung, welche sie durch Variierung der einzelnen Parameter erfährt. Dieser Satz soll als die »Parameterregel der Reaktionsgeschwindigkeit« bezeichnet werden. Aus ihm folgt ferner, daß die Parameterquotienten mit den Parametern um so veränderlicher sind, je größer sie sind, je kleiner also die Reaktionsgeschwindigkeit ist.

Das experimentelle Material, das für die Prüfung dieses allgemeinen Satzes geeignet ist, ist sehr spärlich. Wo die Prüfung möglich ist, soll sie durchgeführt werden. Sie wird sich aber vornächst hauptsächlichst auf die Veränderlichkeit der Temperaturabhängigkeit als des wichtigsten Parameterquotienten zu beschränken haben.

Die Temperaturfunktion der Geschwindigkeit. Zur exakten Prüfung der Veränderlichkeit des Temperaturquotienten mit den einzelnen Parametern bedarf es der Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeit als Temperaturfunktion.

Faßt man das chemische Gleichgewicht als dynamischer Art auf und bezeichnen k und k' die Geschwindigkeitskoeffizienten der beiden reziproken, zu dem Gleichgewichte führenden Reaktionen, so gilt bekanntlich die Beziehung:

$$\frac{k'}{k} = K, \qquad (1)$$

wo K die Gleichgewichtskonstante bedeutet. Die Veränderlichkeit von K und damit auch die des Verhältnisses $k' : k$ mit der Temperatur ist sodann — wie schon van't Hoff dargetan hat — durch die thermodynamische Gleichung der Reaktionsisochore geregelt.

Die Fälle, wo Reaktion und Gegenreaktion gemessen wurden und sich durch die Beziehung (1) verknüpfen ließen, sind nicht häufig und jedenfalls verschwindend gegenüber der Zahl der gemessenen Reaktionen, wo dies nicht möglich war und voraussichtlich überhaupt nicht möglich sein wird. Aber auch in diesen Fällen, wo sich die Beziehung (1) experimentell bestätigen ließ, kann, wie ich gezeigt habe,[1] diese

[1] A. Skrabal, Monatsh. f. Chemie, *32* (1911), 815, und Zeitschr. f. Elektrochemie, *17* (1911), 665; A. Skrabal und S. R. Weberitsch, Monatsh. f. Chemie, *36* (1915), 237.

Beziehung auch auf andere Weise als auf Grund der Annahme von der dynamischen Natur des chemischen Gleichgewichtes zwanglos gedeutet werden. Es erscheint mir daher gewagt, zum mindesten als unnotwendig, die aus der Vorstellung über die dynamische Natur des chemischen Gleichgewichtes fließenden Folgerungen auf alle die chemischen Reaktionen zu übertragen, bei welchen für die geforderte Reziprozität zwischen Reaktion und Gegenreaktion auch nicht die geringsten Anhaltspunkte vorhanden sind.

Hier setzt nun eine andere und experimentell immer überprüfbare Überlegung ein, welche zu einer Gleichung führt, die der Beziehung (1) der Form nach ähnlich, aber der Bedeutung nach von ihr grundverschieden ist. Sie geht davon aus, daß man immer einen (oder mehrere) der in der Zeitgleichung der Reaktion auftretenden Stoffe in eine Komplexform überführen kann und daß zwischen der ursprünglichen Reaktion (Koeffizient k) und der zwischen den Komplexstoffen verlaufenden (Koeffizient k') die Beziehung gelten muß:

$$\frac{k'}{k} = K^n, \qquad (2)$$

wo K die Konstante des Komplexbildungsgleichgewichtes und n der betreffende Potenzexponent im Zeitgesetze ist.[1]

Die Folgerungen, die sich an diese Beziehung (2) knüpfen, sind dieselben wie die, die aus Beziehung (1) fließen. Die Bedeutung der Gleichung (2) ist darin gelegen, daß letztere frei von allen hypothetischen Annahmen und grundsätzlich immer anwendbar ist. Das heißt: Zu jeder Reaktion, sie mag wie immer geartet sein, muß sich eine zweite finden lassen, welche mit der ersten durch die Relation (2) verknüpft ist. Die Gleichung (2) ist also nicht wie Gleichung (1) an die Notwendigkeit der Reziprozität zwischen Reaktion und Gegenreaktion gebunden. Das allein schon bedeutet aber einen sehr wesentlichen Fortschritt.

Von den beiden durch Beziehung (2) miteinander verknüpften Reaktionen ist mindestens eine dadurch gekenn-

---

[1] Vgl. A. Skrabal, Monatsh. f. Chemie, *35* (1914), 1157.

zeichnet, daß, entsprechend der Gleichung $k' = k K^n$, in ihrem Geschwindigkeitskoeffizienten eine Gleichgewichtskonstante enthalten ist. Ich will solche Geschwindigkeitskoeffizienten und kinetische Größen im allgemeinen, die — sei es nun, wie in vielen Fällen, offensichtlich oder mehr oder weniger versteckt — statische Größen eingeschlossen enthalten, als »komplexkinetisch« bezeichnen.

Wendet man auf Gleichung (2) die Reaktionsisochore an, so ist

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \tag{3}$$

oder

$$\frac{d \ln \frac{k'}{k}}{dT} = \frac{nQ}{RT^2} = \frac{U}{RT^2}, \tag{4}$$

wo Q die Komplexbildungswärme und U ihr n-facher Wert bedeutet.

Die Reaktionswärme Q und ihr Multiplum U läßt sich genügend genau durch eine quadratische Funktion der Temperatur darstellen:

$$U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \ldots, \tag{5}$$

so daß sich durch Integration von (3) und (4) ergibt:

$$n \ln K = \ln \frac{k'}{k} = -\frac{U_0}{RT} + \frac{\alpha}{R} \ln T + \frac{\beta}{R} T + i, \tag{6}$$

wo i eine Integrationskonstante bedeutet.

Hieraus folgen für die Geschwindigkeitskoeffizienten Gleichungen der Form

$$\ln k' = -\frac{A'}{T} + B' \ln T + C' T + \varphi(T) + J' \tag{7}$$

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B \ln T + C T + \varphi(T) + J \tag{8}$$

wo — wie van't Hoff[1] zuerst angedeutet hat — $\varphi(T)$ eine Konstante oder eine beliebige Temperaturfunktion sein kann, welche für beide durch die Beziehung (2) miteinander verknüpften Geschwindigkeitskoeffizienten gleich sein muß.

Die Konstanten der Gleichungen (7) und (8) müssen folgenden Bedingungen genügen:

$$\left.\begin{array}{l}(A'-A)\,R = U_0;\ (B'-B)\,R = \alpha;\ (C'-C)\,R = \beta \\ J'-J = i\end{array}\right\} \quad (9)$$

Näherungsformeln. Die Erfahrung hat gelehrt, daß im allgemeinen wenige Glieder der Gleichung (8) genügen, um $\ln k$ befriedigend darzustellen, was im Hinblick auf die geringe Genauigkeit, mit welcher die Geschwindigkeitskoeffizienten in der Regel bestimmbar sind, nicht befremden kann.

S. Arrhenius[2] benutzt die Formel

$$\ln k = -\frac{A}{T} + J, \quad (10)$$

welche sich bei einer großen Anzahl von Reaktionen bis auf unsere Tage bewährt hat. Sie fließt aus den vereinfachenden Annahmen eines konstanten U und eines kleinen $\varphi(T)$.

A. Vernon Harcourt und W. Esson[3] prüften die Formel

$$\ln k = B \ln T + J, \quad (11)$$

die in einzelnen Fällen die Verhältnisse gut wiedergibt. Ihre Konstante B steht in einer einfachen Beziehung zu dem »logarithmischen Temperaturkoeffizienten« von B. Schwezow.[4]

Eine der ältesten Formeln ist diejenige von M. Berthelot.[5] Sie lautet

$$\ln k = CT + J \quad (12)$$

---

[1] J. H. van't Hoff, Études, p. 117.

[2] S. Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie, *4* (1889), 226, und *28* (1899), p. 317.

[3] Philos. Trans., *157* (1867), 117.

[4] Journ. russ. phys. chem. Ges., *44* (1912), 470 und 516.

[5] Ann. chim. et phys. [3], *66* (1862), 110.

und ihre Konstante C fällt zusammen mit der »logarithmischen Temperaturkonstante« von J. Plotnikow.[1] Aus der Konstanz von C folgt auch die des Temperaturquotienten. Nachdem die Veränderlichkeit des letzteren in der weitaus überwiegenden Mehrzahl der genauer untersuchten Fälle dargetan erscheint, ergibt sich hieraus auch die Inkonstanz von C. »Man kann auf Grund des vorliegenden Materials nicht mit Sicherheit sagen, ob überhaupt irgendeine Reaktion der Formel von Berthelot folgt«.[2]

Formeln mit mehreren Konstanten sind die von J. H. van't Hoff:[3]

$$\ln k = -\frac{A}{T} + CT + J, \qquad (13)$$

die von D. M. Kooij:[4]

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B \ln T + J \qquad (14)$$

und die gelegentlich von M. Bodenstein[5] geprüfte:

$$\ln k = -\frac{A}{T} + B \ln T + CT + J. \qquad (15)$$

Es ist klar, daß mit der Vermehrung der Konstanten das Anpassungsvermögen der Formeln an die Versuchsergebnisse ein größeres wird. Die bessere Übereinstimmung der vielkonstantigen Formeln sagt daher nicht viel, wenn diese Übereinstimmung nicht eine außerordentlich vollkommene ist. Der Schwerpunkt liegt also in der Schärfe der experimentellen Überprüfung.

---

1 Zeitschr. f. physik. Chemie, *51* (1905), 603. Vgl. hierzu die Polemik zwischen J. Plotnikow und F. Auerbach, Zeitschr. f. Elektrochemie, *11* (1905), 296, 389, 433 und 434.

2 J. v. Halban, l. c., p. 25.

3 Études, p. 112.

4 Zeitschr. f. physik. Chemie, *12* (1893), 155.

5 Zeitschr. f. physik. Chemie, *13* (1894), 56; *22* (1897), 1 und 23, und *29* (1899), 147 und 295.

Die experimentelle Untersuchung der Temperaturabhängigkeit. Bei der nicht sehr großen Genauigkeit, welche den Resultaten der Geschwindigkeitsmessungen im allgemeinen zukommt und die nach den Seiten der beiden Extreme (sehr große und sehr kleine Geschwindigkeiten) sich noch wesentlich verringert, kommt alles auf die planmäßige Bearbeitung durch den Experimentator an. Man wird hier drei Untersuchungsmethoden unterscheiden können:

1. Die erste Methode besteht darin, daß man eine Reaktion über ein möglichst großes Temperaturgebiet verfolgt. Das Resultat dieser Messungen wird auch dann noch entsprechen, wenn die Konstanz der Koeffizienten der Einzelversuche keine besonders glänzende ist. In der Natur dieser Methode ist es gelegen, daß für dieselbe vornehmlich Gasreaktionen in Betracht kommen.

2. Man wählt eine Reaktion, deren Koeffizienten sehr genau konstant sind, und wird dieselbe mit aller erdenklichen Präzision messen. Nach meinen Erfahrungen kann man bei manchen Reaktionen Konstante erzielen, die auf vier Zifferstellen übereinstimmen. Bei diesem Verfahren wird man sich im Interesse der Genauigkeit der für die einzelnen Temperaturen ermittelten Koeffizienten mit einem kleineren Temperaturgebiet zufrieden geben können.

3. Die dritte Methode besteht in der Messung von Reaktionen von außergewöhnlich hoher Temperaturabhängigkeit (Q_{10} von der Größenordnung 10, 20, 50, 100, 1000 usw.). Solche Reaktionen, die sich nach dem der Gleichung (2) zugrunde liegenden Prinzip förmlich »konstruieren« lassen, sind zufolge der ihnen eigentümlichen starken Veränderlichkeit ihrer Temperaturabhängigkeit mit der Temperatur zum Studium der Temperaturfunktion besonders geeignet. Mit dem hohen Temperaturquotienten hängt es zusammen, daß auch in diesem Falle nur ein kleines Temperaturgebiet in Betracht kommt.

Sieht man das vorliegende experimentelle Material von diesen Gesichtspunkten aus durch, so wird man vielleicht nur Messungen finden, die dem Prinzip der ersten Methode genügen. Hierher gehören die wertvollen Untersuchungen von

Bodenstein an Gasreaktionen, welche sich über ein Temperaturgebiet von einigen 100° erstrecken.

Untersuchungen nach den beiden anderen Methoden sind in unserem Institut im Gange, beziehungsweise in Aussicht genommen. Sie haben den Vorteil für sich, daß sie für kleine Temperaturbereiche anwendbar sind, innerhalb welcher die Interpolationsformel für die Reaktionswärme sehr genau stimmt. Sie gestatten es auch, der Frage nach der Art der Funktion $\varphi(T)$ experimentell näherzutreten.

Die Funktion $\varphi(T)$. Die Funktion $\varphi(T)$ der Gleichung von der allgemeinen Form (8) ist thermodynamisch unbestimmt. Daß die Näherungsformeln für $\ln k$, welche alle dieses Glied vernachlässigen, mit der Erfahrung stimmen, sagt nicht, daß $\varphi(T)$ gleich Null sein muß, sondern nur, daß sein Wert sehr häufig relativ klein ist. Wie A. Berthoud[1] mit Recht betont, wäre es im Hinblick auf die empirische Natur der Formel (8) nur dann notwendig, dem Gliede $\varphi(T)$ Rechnung zu tragen, wenn sein Wert sehr groß wäre.

Aus dem Ansatz (1) folgt, daß $\varphi(T)$ immer für zwei Reaktionen — Reaktion und Gegenreaktion eines dynamischen Gleichgewichtes — gleich sein muß. Nach dem der Gleichung (2) zugrunde liegenden Prinzip gibt es eine beliebig große Zahl von Reaktionen, deren Geschwindigkeitskoeffizienten entsprechend der Formel (8) ein und dasselbe $\varphi(T)$ enthalten müssen.

So haben ich und meine Mitarbeiter nicht weniger als zehn durch die Beziehung (2) miteinander verknüpfte Reaktionen gemessen, die sich alle von einer Reaktion herleiten lassen und in deren Formeln für $\ln k$ dasselbe $\varphi(T)$ vorhanden sein muß. Die Temperaturquotienten dieser zehn Reaktionen fallen innerhalb des weiten Bereiches von 0·8 bis ungefähr 100. Die Geschwindigkeitskoeffizienten und ebenso die Temperaturquotienten aller dieser zehn Reaktionen sind »komplexkinetische Größen«, das ihnen gemeinsame Glied $\varphi(T)$ ist sehr wahrscheinlich eine rein kinetische Größe.

---

[1] Journ. de chim. phys., *10* (1912), 573.

Die schon erwähnte Möglichkeit, die Temperaturquotienten der nach (2) miteinander verknüpften Reaktionen förmlich nach Belieben variieren zu können, gibt uns ein Mittel in die Hand, die bisher unbekannte Funktion $\varphi(T)$ ihrer Form und ihrem Werte nach auf rein experimentellem Wege zu bestimmen. Das Verfahren der experimentellen Ermittlung der Funktion $\varphi(T)$ fußt auf dem Prinzip, wonach bei großer Temperaturabhängigkeit $\varphi(T)$ gegenüber den anderen Gliedern der Gleichung (8) vernachlässigt werden kann, während bei entsprechend geringer Temperaturabhängigkeit der Wert von $\varphi(T)$ ins Gewicht fallen kann.

Der Gang der experimentellen Ermittlung von $\varphi(T)$ wird sich z. B.[1] folgendermaßen gestalten lassen. Man wählt zwei nach Beziehung (2) miteinander verknüpfte Reaktionen, von welchen die eine (Koeffizient k') eine sehr große Temperaturabhängigkeit (z. B. Q_{10} von der Größenordnung 100), die andere (Koeffizient k) eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit (Q_{10} nahezu gleich Eins) aufweist. Alsdann werden folgende Messungen angestellt:

1. Man mißt die Reaktionswärme U für drei Temperaturen, worauf sich das U_0, α und β nach Gleichung (5) berechnet.[2]

2. Man bestimmt die Komplexbildungskonstante K — ich setze voraus, daß alle Hilfsgrößen unbekannt wären — für eine Temperatur, worauf sich aus U_0, α, β, T und R nach Gleichung (6) die Integrationskonstante i ergibt.

3. Man mißt die Geschwindigkeitskonstante k' für vier Temperaturen und berechnet aus Gleichung (7) unter Vernachlässigung von $\varphi(T)$ die Konstanten A', B', C' und J'.

4. Mit Hilfe der bis daher ermittelten Größen berechnen sich nach den Gleichungen (9) die Konstanten A, B, C und J.

5. Man setzt letztere Werte in die Gleichung (8) und mißt das k für verschiedene Temperaturen. Jede Messung liefert den der betreffenden Temperatur zugehörigen Wert von

[1] Es werden in der Praxis mehrere Wege gangbar sein.

[2] Die Bestimmung der thermischen Größen kann natürlich auch aus den Gleichgewichtskonstanten für verschiedene Temperaturen vorgenommen werden.

$\varphi(T)$. Aus diesen Werten werden nach den üblichen Methoden die Form der Funktion und die Werte ihrer Konstanten ermittelt.

Damit ist der experimentelle Teil der Arbeit erledigt. Um zu prüfen, ob das Prinzip des Verfahrens — Vernachlässigung von $\varphi(T)$ in Gleichung (7) — zulässig erscheint, setzt man das gefundene $\varphi(T)$ probeweise in Gleichung (7) und sieht zu, ob sich nunmehr k' mit Hilfe dieser Funktion und den obigen Werten von A', B', C' und J' übereinstimmend mit den gefundenen Werten berechnet. Trifft dies zu, so ist die ganze Angelegenheit erledigt. Wird die Probe nicht bestanden, so rechnet man unter Benutzung der vorläufigen Funktion $\varphi(T)$ von Punkt 3 an so lange weiter, bis Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werten von k' besteht.

Die Ermittlung von $\varphi(T)$, die mannigfache und umfassende Vorarbeiten erfordert, soll in unserem Institut durchgeführt werden. Es ist vorauszusehen, daß sie um so sicherer gelingt, je verschiedener die Temperaturabhängigkeit der beiden miteinander verknüpften Reaktionen ist.

Der integrale und der differentiale Temperaturquotient. Nach den weiter oben entwickelten Grundsätzen soll bei der Untersuchung der Veränderlichkeit von Q_{10} mit den einzelnen Parametern der Wert von Q_{10} für eine bestimmte, konstante Temperatur aufgesucht werden. Das ist natürlich nicht möglich, weil Q_{10} nur aus der Veränderlichkeit der Geschwindigkeit mit der Temperatur berechnet werden kann.

Der aus den bei den Temperaturen T_1 und T_2 gefundenen Geschwindigkeiten k_1 und k_2 ermittelte Temperaturquotient soll durch $Q_{10(T_2-T_1)}$ gekennzeichnet werden. Er berechnet sich bekanntlich aus

$$\ln Q_{10(T_2-T_1)} = \frac{10}{T_2-T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \qquad (16)$$

und möge — in Analogie mit dem Begriff der integralen Lösungswärme — als der zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 ermittelte integrale Temperaturquotient bezeichnet werden.

Der von uns gesuchte Temperaturquotient sei der differentiale genannt und durch das Symbol q_{10} gekennzeichnet. Der integrale Temperaturquotient wird dem gesuchten differentialen um so näher liegen, je kleiner die Differenz $T_2 - T_1$ ist. Die strenge Berechnung von q_{10} erfolgt nach der Formel

$$\ln q_{10} = 10 \frac{d \ln k}{dT} \tag{17}$$

und setzt daher die Kenntnis der Temperaturfunktion der Geschwindigkeit voraus.

Gilt z. B. die Näherungsformel von Arrhenius, so ist

$$q_{10} = e^{10 \frac{A}{T^2}}, \tag{18}$$

gilt die von Kooij, so ist

$$q_{10} = e^{10 \left(\frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} \right)}. \tag{19}$$

Für nicht sehr große Temperaturabhängigkeit und nicht sehr große Temperaturintervalle gilt mit sehr guter Annäherung:

$$q_{10 \frac{T_1+T_2}{2}} = Q_{10(T_2-T_1)}. \tag{20}$$

An einem Beispiel — Zerfallsgeschwindigkeit von Jodwasserstoff[1] — möge dies dargetan sein.

Übersicht 1.

T	781	716	700	683	666	647	629	575	556
Q_{10}		1·53	1·62	1·62	1·65	1·64	1·79	1·81	1·92
q_{10} graph.	1·50	1·58	1·61	1·64	1·68	1·71	1·75	1·90	1·96
q_{10} berech.	1·50	1·58	1·61	1·63	1·67	1·71	1·75	1·90	1·97

Unter T findet sich die absolute Temperatur, unter Q_{10} der aus zwei aufeinanderfolgenden Temperaturen nach (16) berechnete integrale Temperaturquotient, unter q_{10} graph. das aus dem Q_{10} durch graphische Interpolation und Ausgleichung

[1] M. Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie, *29* (1899), 295.

ermittelte q_{10} und unter q_{10} berech. das nach der Formel von Bodenstein

$$\log k = -\frac{5249}{T} + 15{\cdot}865 \log T - 40{\cdot}16 \qquad (21)$$

berechnete q_{10}. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen dem letzteren und dem aus Q_{10} interpolierten q_{10} eine ganz ausgezeichnete.

Man wird daher in der Mehrzahl der Fälle das q_{10} aus dem Q_{10} nach (16) und (20) berechnen und auf die Kenntnis der Temperaturfunktion verzichten können.

Die Temperatur als veränderlicher Parameter. Das Ansteigen der Temperaturquotienten mit der durch abnehmende Temperatur herbeigeführten Verringerung der Geschwindigkeit geht unter anderem auch aus dem in Übersicht wiedergegebenen Zerfall des Jodwasserstoffes hervor. Die Übersicht 2 enthält die aus Formel (21) für einen großen Temperaturbereich berechneten Geschwindigkeitskonstanten und die zugehörigen differentialen Temperaturquotienten. Die Extrapolation ist natürlich eine sehr kühne, doch haben wir, um einen Einblick in die Verhältnisse bei extremen Geschwindigkeiten zu erlangen, häufig kein anderes Hilfsmittel als das der Extrapolation. Im übrigen handelt es sich ja nicht um die genauen Werte der Geschwindigkeiten und Temperaturquotienten, sondern nur um den allgemeinen Charakter der gegenseitigen Beziehungen.

Übersicht 2.

Zerfall des Jodwasserstoffes.

T	$\frac{A}{T^2}$	$\frac{B}{T}$	q_{10}	$\log k$
100	1·2087	0·1586	867800·	— 60·9
150	0·5372	0·1058	620·1	— 40·8
200	0·3022	0·0798	45·14	— 30·0
300	0·1343	0·0527	6·49	— 18·5
400	0·0755	0·0397	3·16	— 12·1
500	0·0484	0·0317	2·23	— 8·0
1000	0·0121	0·0158	1·32	+ 2·2
2000	0·0030	0·0080	1·12	+ 9·5
3000	0·0013	0·0053	1·07	+ 13·1
5000	0·0005	0·0032	1·04	+ 17·4

Je rascher die Reaktion, um so geringer ist die Geschwindigkeitsveränderung, die sie durch Änderung der Temperatur erfährt. Bei geringen Geschwindigkeiten ist die Temperaturabhängigkeit sicher eine ganz enorme.

Eine andere Parameterwirkung, deren Größe mit der Temperatur variiert, ist die der Neutralsalze.[1] Geeignetes experimentelles Material liefern die Untersuchungen von J. Spohr.[2] Es beträgt z. B. bei der durch Bromwasserstoff katalysierten Zuckerinversion

bei der Temperatur von.....	25°	40°	55°
die Beschleunigung durch KBr in Prozenten.	+ 11·5	+ 9·6	+ 5·3

Je höher die Temperatur und je größer daher die Geschwindigkeit, um so geringer ist die durch das Neutralsalz hervorgerufene Beschleunigung.

Die Esterverseifung wird durch Neutralsalze verzögert. Es beträgt

in Lösungen von.....	0·5 n. KCl	n. KCl	2 n. KCl
die Beschleunigung in Prozenten bei 25°...	— 9·2	— 12·9	— 18·5
die Beschleunigung in Prozenten bei 1°....	— 10·5	— 20·2	— 26·0

Salzentziehung beschleunigt also, und zwar um so weniger, je höher die Temperatur und damit die Geschwindigkeit.

Die Katalysatorkonzentration als variabler Parameter. Eine allem Anschein nach sehr geeignete, die Wirkungsweise der verschiedenen Katalysatoren scharf charakterisierende Zweiteilung der katalytischen Phänomene in homogenen Systemen hat vor kurzem M. A. Rosanoff[3] vorgenommen, indem er zwischen direkten oder chemischen Katalysen (Übertragungskatalyse oder Zwischenreaktionskatalyse) und indirekten oder Mediumkatalysen unterscheidet.

---

[1] Die Nichtneutralsalze, bei deren Wirkung auf säure- oder alkaliempfindliche Reaktionen mehrere Einflüsse sich superponieren, seien hier nicht berücksichtigt.

[2] Journ. prakt. Chemie [2], *32* (1885), 32, und ibid. [2], *33* (1886). 265; Zeitschr. f. physik. Chemie, *2* (1888), 194.

[3] Journ. Americ. Chem. Soc., *35* (1913), 173.

Der direkte Katalysator bedingt die Herbeiführung einer neuen Reaktion, die gegenüber der unkatalysierten Reaktion dem Reaktionswege, dem Zeitgesetze, der chemischen Natur der Reaktionsteilnehmer nach, kurz in jeder Hinsicht verschieden sein kann. Die katalysierte und die unkatalysierte Reaktion oder derselbe, durch zwei verschiedene direkte Katalysatoren beschleunigte Vorgang sind Reaktionen für sich und können daher nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden. Die durch denselben direkten Katalysator in verschiedenem Maße beschleunigte Reaktion ist hingegen so zu behandeln wie eine Reaktion mit den Konzentrationen als veränderliche Parameter. Von solchen Reaktionen wird später die Rede sein.

Hingegen können die Mediumkatalysen unter dem Gesichtswinkel der Parameterregel betrachtet werden. Von der Neutralsalzwirkung — gegen deren Einreihung in die Mediumkatalyse wohl keine Bedenken bestehen — abgesehen, habe ich kein hier verwertbares Material vorfinden können. Was die Veränderlichkeit des Temperaturquotienten mit der Neutralsalzkonzentration anlangt, wird zu erwarten sein, daß ersterer um so kleiner ist, je größer die durch letztere bedingte Geschwindigkeit ist.

Innerhalb der möglichen Versuchsfehler läßt sich dieser Satz wieder an den Beobachtungen von J. Spohr bestätigen. Für die Esterverseifung wurde gefunden:

KCl-Konzentration	0	0·5 n.	n.	2 n.
k bei 25°	6·510	5·913	5·673	5·307
k bei 1°	1·138	1·019	0·908	0·842
Q_{10}	2·068	2·080	2·145	2·154
Salzkonzentration 2 n.....	0	KCl	KBr	KJ
k bei 25°	6·510	5·307	4·550	4·155
k bei 2°	1·340	0·966	0·874	0·733
Q_{10}	1·988	2·097	2·070	2·126

Für die Zuckerinversion wurde gefunden:

Temperatur	25°	40°	55°
Konstante für HBr allein	9·67	75·35	491·5
Q_{10}	3·93	3·49	
Konstante für HBr + KBr	10·78	82·55	571·6
Q_{10}	3·89	3·40	

Die Säurekatalyse der Rohrzuckerinversion ist im Hinblick auf die einfache Proportionalität zwischen Säurekonzentration und Geschwindigkeit, die dafür spricht, daß die Säure nach dem Massenwirkungsgesetz an der Reaktion teilnimmt, eine direkte Katalyse. Neben dieser Wirkung scheint die Säure auch eine Wirkung als Mediumkatalysator auszuüben, denn A. Lamble und W. C. McCullogh Lewis[1] finden mit zunehmender Säurekonzentration eine geringe, aber merkliche Abnahme des Temperaturquotienten.

$10^3\,k$ für 25°	0·4169	2·256	4·043	11·16	17·45
Q_{10} zwischen 25° und 35°	4·16	4·15	4·13	4·10	4·10
Q_{10} zwischen 35° und 45°	3·58	3·98	3·86	3·51	—

Die Verfasser nennen die Größe E der Formel $d \ln k/dT = E/RT^2$, welche also dem A der Arrhenius'schen Näherungsformel entspricht, das »kritische Inkrement« und zeigen an der Hand der Literatur, daß einem kleinen E und damit einem kleinen Q_{10} eine große Reaktionsgeschwindigkeit entspricht.[2]

Die Analogie zwischen Wirkung eines Mediumkatalysators und Temperaturwirkung wird eine vollkommene, wenn man mit Rosanoff[3] für erstere folgende Exponentialfunktion

$$k = k_0 e^{\varkappa c}, \tag{22}$$

wo k_0 die Geschwindigkeit der unkatalysierten Reaktion, k die der katalysierten, c die Katalysatorkonzentration und $\varkappa$ eine Konstante bedeutet, annimmt. Diese Formel entspricht vollkommen der Näherungsformel (12) von Berthelot, wenn das c durch die Temperatur ersetzt wird. Auch letztere Formel war eine der ersten Temperaturfunktionen der Reaktionsgeschwindigkeit. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Analogie der beiden Funktionen noch weiter geht.

Das Medium als veränderlicher Parameter. Den Mediumkatalysen schließt sich die Variation des Mediums an. Über

---

[1] Journ. Chem. Soc. Lond., *107* (1915), 233.

[2] Zufolge der durch den Krieg geschaffenen Lage war es mir leider nicht möglich, die Arbeit von Lamble und Lewis im Original einzusehen.

[3] Vgl. auch M. A. Rosanoff und H. M. Potter, Journ. Amer. Chem. Soc., *35* (1913), 248.

den Einfluß des letzteren auf die Reaktionsgeschwindigkeit liegen zahlreiche Untersuchungen vor, aber nur wenige Autoren befaßten sich mit dem Studium der Parameterabhängigkeit der Geschwindigkeit bei wechselndem Medium. Einige Beobachtungen über die Abhängigkeit des Temperaturquotienten vom Medium sind von H. v. Halban[1] gemacht worden.

Es ist offenbar nicht zulässig, Vergleiche zwischen beliebigen Medien anzustellen, denn in letzteren können sich die reagierenden Stoffe in einem sehr verschiedenen Zustande der Dissoziation oder Assoziation befinden. Es verlaufen alsdann in den verschiedenen Medien verschiedene Reaktionen.

Die Zustände der Reaktionsteilnehmer in verschiedenen Medien werden analoge und damit die in letzteren verlaufenden Reaktionen vergleichbare sein, wenn die Lösungsmittel ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nach in eine Gruppe gehören.

So fand v. Halban für die Bildung und den Zerfall von *p*-Bromphenyl-dimethyl-allylammoniumchlorid in zwei einander nahestehenden Lösungsmitteln:

Bildung in	Tetrachloräthan	Chloroform
k bei 25°	$1{\cdot}7 \times 10^{-3}$	$0{\cdot}55 \times 10^{-3}$
Q_{10} zwischen 25° und 30°	1·7	1·9
Zerfall in	**Tetrachloräthan**	**Chloroform**
k bei 25°	$0{\cdot}78 \times 10^{-4}$	$0{\cdot}27 \times 10^{-4}$
Q_{10} zwischen 25° und 30°	4·8	5·3

Für den Zerfall des Triäthylsulfinbromids wurde von v. Halban gefunden:

Lösungsmittel[2]	k bei 70°	A nach Formel (10)	q_{10} für 70°
Benzylalkohol	0·00010	17140	4·30
Propylalkohol	0·00018	16970	4·24
Amylalkohol	0·00045	16700	4·14

[1] Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Habilitationsschrift, Würzburg 1909; Zeitschr. f. physik. Chemie, *67* (1909), 129; *77* (1911), 719, und *82* (1913), 325.

[2] Über Äthylalkohol, Methylalkohol und Wasser, das entsprechend der Formel $C_n H_{2n+1} OH$ dem einfachsten Alkohol ($n = 0$) gleichkommt, liegen von v. Halban einige Beobachtungen vor, die dafür sprechen, daß sich auch die für diese Lösungsmittel geltenden Werte in obige Reihe einordnen lassen.

Die Antibasie zwischen Temperaturabhängigkeit einerseits und der durch das Medium beeinflußten Reaktionsgeschwindigkeit andrerseits ist eine genügend deutliche.

Die chemische Natur der Reaktionsteilnehmer als veränderlicher Parameter. Die Reaktionen chemisch verschiedener Stoffe sind nur dann miteinander vergleichbar, wenn sie analoge Reaktionen vorstellen. Die Analogie der Reaktionen hat aber wieder die Zusammengehörigkeit der in den zu vergleichenden Reaktionen zu variierenden Stoffe in eine Gruppe zur Voraussetzung. Es kämen hier also vornehmlich in Betracht die organischen Stoffe einer homologen Reihe und die gleich zusammengesetzten Stoffe verschiedener, einer natürlichen Elementengruppe angehörenden Grundstoffe.[1]

Des weiteren ist erforderlich, daß die zu vergleichenden Reaktionen gleicher Ordnung sind, denn nur in diesem Falle sind die Geschwindigkeitskoeffizienten gleichdimensioniert und also vergleichbar. Selbstredend müssen alle übrigen Parameter, wie Temperatur und Lösungsmittel, gleich bleiben. In der Verwendung der Geschwindigkeitskoeffizienten als Maß für die Geschwindigkeit ist implizite auch die Gleichheit der Konzentrationen enthalten, denn der Geschwindigkeitskoeffizient ist ja nichts anderes als die Geschwindigkeit für den Fall, daß alle an der Zeitgleichung teilnehmenden Stoffe von der Konzentration gleich Eins sind.

Auch hier ist das experimentelle Material gering. Die notwendigen Voraussetzungen treffen zu für die folgende Reihe von Reaktionen, welche in der Einwirkung von Halogenat auf Halogenid in mineralsaurer Lösung unter Bildung von Halogen bestehen.[2]

Übersicht 3.

Reaktion	$JO_3' + J'$	$BrO_3' + J'$	$BrO_3' + Br'$	$ClO_3' + J'$
$\log k$ für 25°	10	4	2	−3
Q_{10} für 25°	1·25	1·9	2·0	2·6

[1] Letztere Stoffe werden im allgemeinen ein dankbareres Versuchsmaterial abgeben, weil bei ihnen die Geschwindigkeit innerhalb weiterer Grenzen schwankt als bei den Stoffen homologer Reihen.

[2] Literatur bei A. Skrabal und S. R. Weberitsch, Monatsh. f. Chemie, *36* (1915), 211.

Geschwindigkeit und Temperaturabhängigkeit sind nicht nur sehr deutlich antibat, sondern es geht aus der Übersicht auch hervor, daß große Sprünge in der Geschwindigkeit große Veränderungen der Temperaturquotienten bedingen, während eine geringe Abnahme der Geschwindigkeit ebenfalls nur ein geringes Ansteigen des Temperaturquotienten mit sich führt.

Bei den Reaktionen der Halogene und der Halogenverbindungen wurden noch einige weitere Beobachtungen gemacht, welche die Parameterregel bestätigen.[1]

Auch über die Beeinflussung der Geschwindigkeit der Reaktionen der Verbindungen der einzelnen Halogene durch Mediumkatalyse liegen Beobachtungen vor, die im Einklang mit der Parameterregel stehen. So wird die rasche Reaktion der Bildung von Jodat aus Hypojodit durch Neutralsalze eben noch merklich beschleunigt, während die zirka 10^4mal langsamere Reaktion der Bildung von Bromat aus Hypobromit sehr stark beschleunigt wird.[2] Bezeichnet also p irgendeinen Parameter — im gegebenen Falle die Neutralsalzkonzentration —, so ist der »Parameterkoeffizient«

$$\frac{dk}{dp}$$

um so kleiner, der »Parameterquotient«

$$\frac{k_{p+\Delta p}}{k_p},$$

wo Δp das Parameterinkrement bedeutet, um so näher gleich Eins, je größer die Geschwindigkeit k ist. Hierbei bleibt es sich gleich, ob die Größe der Reaktionsgeschwindigkeit durch den Parameter p selbst oder durch einen anderen Parameter p' bedingt ist.

Die Konzentration der Reaktionspartner als veränderlicher Parameter. Die durch den Differentialquotienten der

---

[1] Vgl. A. Skrabal, Monatsh. f. Chemie, *32* (1911), 167 und 185; ebenda, *33* (1912), 99, insbes. 112; A. Skrabal und S. R. Weberitsch, ebenda, *36* (1915), 237.

[2] A. Skrabal, Monatsh. f. Chemie, *32* (1911), 167 und 185; *33* (1912), 112.

pro Volumeinheit umgesetzten Menge nach der Zeit definierte Reaktionsgeschwindigkeit ist bei sonst unveränderlichen Parametern einem Produkt potenzierter Konzentrationen proportional. Dieser Satz, welcher aus dem statischen Massenwirkungsgesetze einerseits und den Beziehungen (1) und (2) andrerseits fließt und durch die Erfahrung hinlänglich gestützt erscheint, kann als das kinetische Massenwirkungsgesetz bezeichnet werden. Das Produkt der potenzierten Konzentrationen ist für die einzelnen Reaktionen charakteristisch und wird das Zeitgesetz oder die Zeitgleichung der Reaktion genannt. Es entspricht einer allgemeinen Naturerfahrung,[1] daß für die Potenzexponenten der Zeitgesetze einfacher Reaktionen immer kleine, ganze Zahlen, wie 0, 1, 2, 3 usw., gefunden werden. Demgemäß ist auch die Summe dieser Exponenten oder die »Ordnung« der Reaktion eine kleine ganze Zahl. Das Auftreten negativer oder rational gebrochener Exponenten im Zeitgesetze sowie eine hohe Reaktionsordnung sprechen für die »komplexkinetische Natur« der betreffenden Reaktion.

Die experimentelle Festlegung des Zeitgesetzes einer gegebenen Reaktion besteht immer in der Prüfung der Potenzexponenten und des Proportionalitätsfaktors (Geschwindigkeitskoeffizienten) des Zeitgesetzes auf ihre Unveränderlichkeit bei variabler Konzentration der Reaktionspartner, d. i. der im Zeitgesetze auftretenden Stoffe. Es liegt in der Natur aller experimentellen Messungen, daß sich dieselben nur über einen gewissen, nicht allzu großen Bereich, in vorliegendem Falle also über ein durch die Meßbarkeit der durch den Differentialquotienten definierten Reaktionsgeschwindigkeit begrenztes Gebiet erstrecken können. Aus dem Umstand, daß eine gegebene Reaktion in dem untersuchten, nicht sehr weiten Bereich einem bestimmten Zeitgesetze gehorcht, darf man daher nicht schließen, daß sie dies auch über den ganzen denkbaren Bereich tun muß. Wenn der Gültigkeitsbereich eines Zeitgesetzes aber kein unendlicher großer, sondern ein begrenzter ist, so wird derselbe um so leichter überschritten werden können,

---

[1] Vgl. W. Ostwald, Moderne Naturphilosophie (Leipzig 1914), p. 361.

je variabler die Geschwindigkeit mit den Parametern ist — in unserem Falle der Konzentrationen als variable Parameter —, je höher die Ordnung der Reaktion ist.

Die in den Halogenbleichlaugen verlaufenden Reaktionen sind nun durchwegs hoher Ordnung — die bisher untersuchten Reaktionen liegen ihrer Ordnung nach zwischen 3 und 14 — und es hat sich bei diesen Reaktionen in der Tat ergeben, daß der Gültigkeitsbereich der einzelnen Zeitgesetze ein begrenzter ist. Ich zweifle nicht daran, daß sich dasselbe auch für andere Reaktionen zeigen wird, wenn dieselben einmal über ein sehr weites Gebiet der Geschwindigkeit gemessen sein werden.[1]

Eine der bestuntersuchten Reaktionen hoher Ordnung ist die im Sinne der Reaktionsgleichung

$$3\,J_3' + 6\,OH' = 8\,J' + JO_3' + 3\,H_2O$$

verlaufende Jodatbildung.[2] Bei raschem Verlauf gehorcht diese Reaktion der Zeitgleichung

$$\frac{d[JO_3']}{dt} = k_1 \frac{[OH'][J_3']^2}{[J']^3}, \qquad (23)$$

bei langsamem Verlauf dem Zeitgesetze

$$\frac{d[JO_3']}{dt} = k_2 \frac{[OH']^4[J_3']^3}{[J']^6}. \qquad (24)$$

Wird die rasche, nach (23) verlaufende Reaktion durch Erhöhung der Jodidkonzentration oder durch Erniedrigung der Konzentrationen von Hydroxylion oder Trijodion entsprechend verzögert, also durch die Konzentrationen als variable Parameter verlangsamt, so tritt unter »Zeitgesetzwechsel« die nach (24) verlaufende Reaktion in Wirksamkeit.

---

[1] Solche Messungen von Reaktionen über sehr weite Geschwindigkeitsbereiche sind an unserem Institut in Aussicht genommen.

[2] Monatsh. f. Chemie, *32* (1911), 815; *33* (1912), 99; *35* (1914), 697 und 1157.

Daß es wirklich die Verlangsamung ist, die das neue Zeitgesetz in Wirksamkeit treten läßt, geht daraus hervor, daß alle Parameteränderungen, die die Geschwindigkeit vermindern, von demselben Erfolg begleitet sind. Temperaturerniedrigung und Neutralsalze verzögern — erstere sehr stark — und wirken in diesem Sinne unter Herbeiführung der Zeitgleichung (24).

Während bisher stets die Geschwindigkeitskonstante als Maß für die Geschwindigkeit herangezogen werden konnte, ist dies im vorliegenden Falle nicht mehr angängig, schon deshalb nicht, weil k_1 und k_2 verschieden dimensioniert und daher nicht vergleichbar sind. Gleichdimensioniert und vergleichbar sind die Geschwindigkeiten $d[JO_3']/dt$ selbst oder die »Reaktionszeiten«. Letztere sind nun bei den Reaktionen (23) und (24) außerordentlich verschieden. Die zum praktisch vollständigen Ablauf der Reaktion (23) notwendige Zeit beträgt Sekunden bis Minuten, die entsprechende Zeit bei Reaktion (24) aber Jahrmillionen. Der Unterschied ist also auch der Größenordnung nach ein ganz gewaltiger.

Für die sehr viel langsamere Reaktion (24) hat man einen sehr viel größeren Temperaturquotienten zu erwarten. Dies trifft nun in der Tat zu. Der Wert von Q_{10} (25°) ist

in Lösungen von.....	NaOH	$Na_2CO_3 + NaHCO_3$
bei Reaktion (23)	3·5	5·6
bei Reaktion (24)	5·1	44·3

Das Phänomen des durch Konzentrationsänderungen herbeiführbaren Zeitgesetzwechsels wurde auch bei der Reaktion

$$3\,HJO + 3\,OH' = 2\,J' + JO_3' + 3\,H_2O$$

beobachtet.[1] Bei raschem Verlauf erfolgt dieser Vorgang nach der Zeitgleichung:

$$\frac{d[JO_3']}{dt} = k_3 \frac{[J'][HJO]^2}{[OH']}. \qquad (25)$$

[1] Monatsh. f. Chemie, *28* (1907), 319; *32* (1911), 167 und 815; *33* (1912), 99; *35* (1914), 697; *37* (1916), 191.

Verlangsamt man den Vorgang durch Erhöhung der Hydroxylionkonzentration oder durch Verminderung der Jodidkonzentration, so tritt ein neues Zeitgesetz von der Form

$$\frac{d[JO_3']}{dt} = k_4 \frac{[HJO]^2}{[OH']} \quad (26)$$

in Wirksamkeit. Der Wert von Q_{10} (25°) ist für die rasche Reaktion (25) 2·1, für die langsame Reaktion (26) ungefähr 2·5. Der Unterschied in den Reaktionszeiten ist bei den Reaktionen (25) und (26) nicht so gewaltig als bei den Reaktionen (23) und (24) und dementsprechend ist auch der Unterschied in der Temperaturabhängigkeit geringer.

Im allgemeinen wird man sagen können: Ändert sich mit den Konzentrationen das Zeitgesetz einer Reaktion, so hat der dem raschen Vorgange entsprechende Geschwindigkeitskoeffizient die geringere, der dem langsamen Vorgange entsprechende die größere Temperaturabhängigkeit.

Die Parameterregel läßt sich in den angezogenen Beispielen nicht nur in bezug auf Temperaturabhängigkeit, sondern auch in bezug auf Neutralsalzwirkung bestätigen. Die Reaktionen (25) und (26) werden durch Neutralsalze beschleunigt, und zwar die langsamere Reaktion (26) erheblicher als die rasche Reaktion (25). Die Reaktionen (23) und (24) werden durch Neutralsalze verzögert, und zwar die langsame Reaktion (24) in sehr viel stärkerem Maße als die rasche Reaktion (23). Je rascher eine Reaktion, um so geringer ist im allgemeinen die Geschwindigkeitsänderung, die ihr durch Änderung der Parameter (Temperatur, Neutralsalzkonzentration) erteilt werden kann.

Mit der Parameterregel im Zusammenhang steht vielleicht auch die Erscheinung, wonach langsame Reaktionen so häufig hoher Ordnung sind. Sie werden daher der Geschwindigkeit und der Reaktionszeit nach durch die Änderung der Konzentrationen der Reaktionspartner in stärkerem Maße verändert als die raschen Reaktionen niederer Ordnung.

Lichtreaktionen. Ein der Temperatur in bezug auf Stärke der Wirkung nahestehender Parameter ist die Belichtung.

Zahlreiche Reaktionen, deren Geschwindigkeit derart gering ist, daß sie sich der Beobachtung vollkommen entziehen, werden durch Bestrahlung meßbar. Die Lichtreaktion repräsentiert sich daher gegenüber der Dunkelreaktion sehr häufig als ein ganz ungeheuer beschleunigter Vorgang.

Auch die Beziehungen zwischen Lichtreaktion und Dunkelreaktion lassen sich unter dem Gesichtswinkel der Parameterregel verstehen. Gegenüber den Dunkelreaktionen sind die Lichtreaktionen durch zwei in die Augen springende Merkmale charakterisiert:

1. Die geringe Temperaturabhängigkeit. Der Temperąturquotient Q_{10} der Mehrzahl der Lichtreaktionen liegt bei Eins. Die geringe Temperaturabhängigkeit ist bei Lichtreaktionen die Regel, eine stärkere Abhängigkeit von der Temperatur die Ausnahme.

2. Die niedrige Reaktionsordnung. Die Lichtreaktionen sind gegenüber den entsprechenden Dunkelreaktionen in der Regel niedrigerer Ordnung. Sie sind häufig erster, ja sogar nullter Ordnung.

Der Umsatz nach der raschen Lichtreaktion kann daher durch die Änderung der Temperatur und der Konzentrationen nur sehr viel weniger gefördert werden als der Umsatz nach der langsamen Dunkelreaktion, ganz im Einklang mit der Parameterregel.

Anormale Temperaturquotienten. Darunter sollen Temperaturquotienten verstanden werden, die in die Nähe der äußeren Grenzen der R. G. T.-Regel fallen oder diese Grenzen überschreiten. Man wird sie vornächst in zwei Gruppen teilen können. Die Temperaturquotienten der einen Gruppe sind von der Größenordnung 10^0 und nur um weniges größer als Eins. Sie sind mit den Parametern nur wenig veränderlich und nähern sich mit zunehmender Geschwindigkeit dem Grenzwerte Eins. Die zweite Gruppe der anormalen Temperaturquotienten umfaßt die Temperaturquotienten der Größenordnung 10^1, 10^2, 10^3, 10^4 usw. Sie sind mit den Parametern sehr stark veränderlich, und zwar immer derart, daß ihr Wert mit abnehmender Geschwindigkeit rascher wächst als mit zunehmender Geschwindigkeit fällt.

Anormalen Temperaturquotienten der ersten Art (Größenordnung 10^0) wird man bei allen Reaktionen begegnen können, die zufolge der Raschheit ihres Verlaufes an der Grenze der Meßbarkeit liegen. Weil von allen Parametern die Temperatur und die Belichtung am wirksamsten sind und weil diese beiden Parameter so gut wie genereller Natur sind, so wird man Temperaturquotienten dieser Gruppe vornehmlich in dem Gebiete hoher Temperaturen und bei Lichtreaktionen antreffen.

Anormalen Temperaturquotienten der zweiten Gruppe (Größenordnung 10^1, 10^2, 10^3 usw.) würde man bei den unmeßbar langsamen Reaktionen begegnen. Im Hinblick auf die starke und generelle Wirkung der beiden Parameter Temperatur und Belichtung werden Temperaturquotienten dieser Gruppe bei den bei sehr tiefen Temperaturen verlaufenden Dunkelreaktionen angetroffen werden. Im Sinne der Parameterregel wird man auf relativ hohe Temperaturquotienten aber auch bei mittleren Temperaturen stoßen können, vorausgesetzt, daß man diese bei Reaktionen sucht, die zufolge der Langsamkeit ihres Verlaufes an der Grenze der Meßbarkeit liegen. An Stelle des planlosen Suchens kann man sich vorteilhafter des durch Gleichung (2) wiedergegebenen Prinzips bedienen, nach welchem sich Reaktionen mit anormal hohen Temperaturquotienten voraussehen und ihre Temperaturquotienten vorausberechnen lassen.[1] Die kinetischen Größen dieser Reaktionen sind alsdann notwendig komplexkinetischer Natur, indem in den Geschwindigkeitskoeffizienten dieser Reaktionen Gleichgewichtskonstante, in den Temperaturquotienten Wärmetönungen enthalten sind.

In der folgenden Übersicht finden sich die für 25° geltenden Geschwindigkeitskonstanten und Temperaturquotienten der nach Zeitgesetz (24) in verschiedenen Puffersalzlösungen verlaufenden Reaktionen der Jodatbildung wiedergegeben. Die eingeklammerten Werte sind nur berechnet, die anderen auch beobachtet worden.

---

[1] Monatsh. f. Chemie, *35* (1914), 1157.

Übersicht 4.

$\log k$	(+ 19)	+ 11	— 4	— 26	(— 45)
Q_{10}	(2·7)	5·1	44·3	100	(115)

Die betreffenden Reaktionen sind untereinander vergleichbar und zeigen zufolge der ungeheuren Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeit, die selbst im Bereiche der Meßbarkeit eine Ausweichung von 37 Zehnerpotenzen erreicht, sehr deutlich die Antibasie zwischen Geschwindigkeit und Temperaturabhängigkeit.

Der Temperaturquotient $Q_{10} = 100$ ist der größte bisher beobachtete, was um so bemerkenswerter ist, als er bei der relativ hohen Temperatur von 25° C. ermittelt wurde.

Wie stark veränderlich derart hohe Temperaturquotienten gegenüber kleinen Temperaturquotienten sein können, geht aus nachstehender Tabelle hervor, welcher die Annahme zugrunde liegt, daß die Temperaturabhängigkeit der Arrhenius'schen Näherungsformel folgt.

° C.	$A = 1663$		$A = 34320$	
	q_{10}	k	q_{10}	k
0	1·250	1·000	100·00	1·00
1	1·248	1·023	96·60	1·59
3	1·244	1·067	90·58	3·89
5	1·240	1·116	85·01	9·33
10	1·231	1·239	72·69	85·1
20	1·214	1·515	54·50	6170·

Die Messung von Reaktionen hoher Temperaturabhängigkeit, d. h. die Messung sehr langsamer Reaktionen, verspricht daher, wie schon erwähnt wurde, eine wesentliche Förderung der Frage nach der Form der Temperaturfunktion und der Parameterfunktionen der Reaktionsgeschwindigkeit überhaupt.

Eine dritte Gruppe von anormalen Temperaturquotienten umfaßt alle Temperaturquotienten, die kleiner als Eins sind. Die Geschwindigkeit der entsprechenden Reaktionen nimmt mit der Temperatur ab. Bisher ist mit Sicherheit erst

eine einzige Reaktion mit echtgebrochenem Temperaturquotienten bekannt.[1] Sie entspricht einer komplexkinetischen Reaktion.

Wie ich an anderer Stelle dargetan habe, sind echtgebrochene Temperaturquotienten aus energetischen Gründen äußerst selten, sehr kleine, echtgebrochene Temperaturquotienten (Größenordnung 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3} usw.) aus den nämlichen Gründen so gut wie ausgeschlossen. In dieser Hinsicht unterscheiden sich die anormalen Temperaturquotienten der dritten Gruppe sehr wesentlich von den der beiden ersten, indem letztere nicht nur nicht selten, sondern bei entsprechend raschen, beziehungsweise langsamen Vorgängen geradezu die Regel bilden.

Wenn aber Temperaturquotienten $Q_{10} < 1$ selten, Temperaturquotienten $Q_{10} \doteq 1$ und $Q_{10} > 10$ bei äußerst raschen, beziehungsweise bei ungemein langsamen Reaktionen zu finden sind, so folgt hieraus, daß die Temperaturquotienten der leicht meßbaren Reaktionen in der Regel zwischen 1 und 10 als äußere Grenzen zu liegen kommen und innerhalb dieser Grenzen sich häufen werden. Das ist der Inhalt der R. G. T.-Regel.

Ausnahmen von dieser Regel, von welchen noch die Rede sein wird, werden nach ganz bestimmter Richtung liegen müssen.

Die Häufigkeit komplexkinetischer Reaktionsgeschwindigkeiten. Da von wenigen Ausnahmen abgesehen, keine Größen bekannt sind, deren Temperaturabhängigkeit auch nur annähernd der Temperaturabhängigkeit der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit — auch soweit letztere innerhalb der engeren Grenzen der R. G. T.-Regel fällt — gleichkommt und weil die hohen Werte von Q_{10} auch nicht mit Notwendigkeit aus molekularkinetischen Vorstellungen fließen,[2] so war man immer bestrebt, nach dem inneren Grunde der hohen Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zu suchen.

---

[1] Vgl. A. Skrabal und S. R. Weberitsch, Ber. deutsch. chem. Ges., *47* (1914), 117; A. Skrabal, Monatsh. f. Chemie, *35* (1914), 1157, und Zeitschr. f. Elektrochemie, *21* (1915), 461.

[2] Vgl. S. Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie, *4* (1889), 226; Julius Meyer, ebenda, *66* (1909), 81, insbes. 122.

Ein diesbezüglicher Versuch stammt von S. Arrhenius,[1] welcher die Annahme machte, daß nicht die Reaktionspartner als solche, sondern ihre »aktiven Modifikationen« es sind, die in Wirklichkeit reagieren. Die Temperaturerhöhung verschiebt das Gleichgewicht zwischen den inaktiven und aktiven Formen nach der Seite der letzteren und erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit sehr wesentlich, wenn die Wärmetönung des Aktivierungsgleichgewichtes namhaft ist. Im Sinne dieser Vorstellungen von Arrhenius würde es sich hier um eine Reaktion mit einem dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang vorgelagerten Gleichgewichte, also um eine komplexkinetische Reaktion handeln.

Das bisherige Ergebnis meiner kinetischen Untersuchungen hat die Existenz und die Häufigkeit komplexkinetischer Reaktionen experimentell erwiesen. Ich bin der Ansicht, daß die komplexkinetischen Reaktionen die Regel bilden[2] und halte es nicht für unwahrscheinlich, daß in der allgemeinen Gleichung (8) (p. 7) der Temperaturfunktion der Geschwindigkeit lediglich die thermodynamisch unbestimmte Funktion $\varphi(T)$ eine rein kinetische Größe ist. Da aber letztere, wie schon erwähnt, gegenüber den anderen Gliedern der Gleichung (8) häufig vernachlässigt werden kann, so folgt — und zwar vornächst für Reaktionen hoher Temperaturabhängigkeit —, daß der Temperaturquotient der letzteren durch Wärmetönungen bestimmt wird. Das entspricht aber ganz den Vorstellungen von Arrhenius.

Was die komplexkinetischen Reaktionen selbst anlangt, so kann man dieselben in zwei Gruppen teilen.

Bei den Reaktionen der einen Gruppe hat der Experimentator keine Ingerenz auf das dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang vorgelagerte Gleichgewicht. Es ist dies der Fall, wenn der in der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion reagierende Stoff — die aktive Modifikation nach Arrhenius — unter allen Verhältnissen instabil ist, wenn derselbe also nur im Zustande des Gleichgewichtes mit seinen

---

[1] L. c.

[2] A. Skrabal, Monatsh. f. Chemie, *35* (1914), 1220.

Zerfallsprodukten gedacht werden kann. Solche Reaktionen werden sich nur auf Grund einer eingehenden kinetischen Erforschung als komplexkinetisch zu erkennen geben. In diese Gruppe gehören sehr wahrscheinlich alle Reaktionen der Übersicht 3 (p. 20).

Bei den Reaktionen der zweiten Gruppe hat es der Experimentator in der Hand, das dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang vorgelagerte Gleichgewicht entweder ganz oder einem Teilgleichgewichte nach zu verändern. Hierher gehören u. a. die zahlreichen Reaktionen, welche säure- oder alkaliempfindlich sind. Indem man die Wasserstoffion- oder Hydroxylionlösung in Form jener Gemische verwendet, die man nach S. P. L. Sörensen[1] als »Puffer«, nach L. Michaelis[2] als »Regulatoren«, nach M. Koppel und K. Spiro[3] als »Moderatoren« bezeichnet, lagert man dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang das entsprechende Dissoziationsgleichgewicht vor und ändert damit auch den Temperaturquotienten der Reaktion.[4] Die komplexkinetische Natur solcher Reaktionen ist häufig eine sehr durchsichtige. Als Beispiel seien die Reaktionen der Übersicht 4 (p. 522) angeführt.

Die komplexkinetischen Reaktionen der zweiten Gruppe sind als biochemische Reaktionen sehr wahrscheinlich außerordentlich verbreitet. Dafür spricht vor allem das Vorhandensein von Puffergemischen in den Flüssigkeiten des lebenden Organismus.[5] Weil die Funktionen des letzteren, sein Wohl und Wehe, durch den Ablauf chemischer Reaktionen geregelt und bestimmt werden, ist die Bedeutung der Regelung der Parameter der Geschwindigkeit (Temperatur, Wasserstoffionkonzentration) für die Lebensvorgänge einleuchtend.

---

[1] Biochem. Zeitschr., *21* (1909), 131.

[2] L. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, Bd. 1 der »Monographien aus dem Gesamtgebiete der Physiologie«, Berlin 1914.

[3] Biochem. Zeitschr., *65* (1914), 409.

[4] Monatsh. f. Chemie, *35* (1914), 1157.

[5] L. Michaelis, l. c.

Der Bereich der normalen Temperaturquotienten. Wie bereits dargetan wurde, wird man auf Grund der Parameterregel die Antibasie zwischen Geschwindigkeit und Temperaturquotient in aller Strenge nur dann zu erwarten haben, wenn die betrachteten Reaktionen »vergleichbar« sind. Je weiter aber die Geschwindigkeiten der Größenordnung auseinanderliegen, um so mehr tritt die Vergleichbarkeit als notwendige Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Parameterregel zurück. Alsdann darf man — wie dies ja auch in der Praxis der chemischen Kinetik üblich ist — von langsamen und raschen Reaktionen schlechtweg sprechen und ungefähre Beziehungen zwischen Geschwindigkeit und Temperaturabhängigkeit erwarten. Man kann sagen: Geschwindigkeiten annähernd gleicher Größenordnung besitzen ungefähr gleiche Temperaturabhängigkeit. So ist es auch zu verstehen, wenn man sagt, daß meßbare Reaktionen einen normalen, unmeßbar langsame oder rasche einen anormalen Temperaturquotienten haben.

Die Meßbarkeit einer Reaktion ist aber eine Eigenschaft, welche ebensowohl den Experimentator als die Reaktion charakterisiert. Indem der Experimentator die Meßbarkeit einer Reaktion feststellt, stellt er fest, daß das Zeitmaß der Reaktion und das seiner Handlungen ungefähr das gleiche ist. Letztere werden vornehmlich durch biochemische Reaktionen geregelt und es ist daher von vornherein nicht verwunderlich, daß die Lebensvorgänge bezüglich ihrer Temperaturabhängigkeit der R. G. T.-Regel unterliegen. Nach einer sehr lehrreichen Zusammenstellung der diesbezüglichen Literatur durch A. Kanitz[1] haben alle Untersuchungen ergeben, daß — bis auf eine noch zu erwähnende Ausnahme — »die Größe der Temperaturabhängigkeit der Lebensvorgänge kaum nennenswert kleiner, beziehungsweise nur selten viel größer ist, als es $Q_{10} = 2$ bis 3 entspricht«.

Wir werden eben nur jene Reaktionen messen können, die nach der Größenordnung ihrer Ge-

---

[1] A. Kanitz, Temperatur und Lebensvorgänge. Bd. 1 der Sammlung »Die Biochemie in Einzeldarstellungen«, Berlin 1915.

schwindigkeit und damit auch in bezug auf Temperaturabhängigkeit den chemischen Stoffwechselprozessen des lebenden Organismus nahestehen.

Auch der ungefähre »Bereich der normalen Temperaturquotienten« bei den Reihen vergleichbarer Geschwindigkeiten muß mit den zeitlichen Funktionen des Experimentators in einigem Zusammenhang stehen. Nach der einen Seite werden dieselben durch die Geschwindigkeit der Nervenreizleitung, nach der anderen durch die Lebensdauer begrenzt. Erstere beträgt einige 10 bis 100 *m* pro Sekunde,[1] was bei den in Betracht kommenden Strecken einem Zeitraum von 10^{-3} Sekunden entspricht. Die Lebensdauer ist von der Größenordnung 100 Jahre $= 10^9$ Sekunden. Nimmt man einen Vorgang als meßbar an, wenn er innerhalb dieses Zeitraumes zu 1% abläuft, so ergibt sich als äußerste Spanne $10^{11} : 10^{-3} = 10^{14}$, also 14 Zehnerpotenzen.

Der Geschwindigkeitsbereich von 14 Zehnerpotenzen entspricht ungefähr dem Bereich der normalen Temperaturquotienten, gleichzeitig auch dem Bereich der Meßbarkeit für Reaktionen niederer Ordnung. Mit zunehmender Ordnung vergrößert sich naturgemäß der Bereich der Meßbarkeit.

Soll eine Reihe vergleichbarer Reaktionen, die mit einer Reaktion normaler Temperaturabhängigkeit beginnend, mit abnehmender Geschwindigkeit in das Gebiet anormal hoher Temperaturquotienten übergeht, experimentell verifiziert werden, so wird dieser Versuch von vornherein nur dann Aussicht auf Erfolg versprechen, wenn die betreffenden Reaktionen entsprechend hoher Ordnung sind. Im anderen Falle wird er an der begrenzten Lebensdauer des Experimentators scheitern müssen.

Die vorhin wiedergegebenen Reihen vergleichbarer Reaktionen bestätigen alle diese Orientierungssätze. Bei den Reihen vergleichbarer Reaktionen, bei welchen die Geschwindigkeiten innerhalb derselben Größenordnung bleiben oder nur

---

[1] Vgl. z. B. H. Piper, Archiv f. d. ges. Physiologie, *124* (1908), 591.

um wenige Zehnerpotenzen variieren, ist auch die Änderung der Temperaturquotienten eine unwesentliche.

Die Geschwindigkeiten der Reaktionen der Übersicht 3 ändern sich auch der Größenordnung nach, bleiben aber in dem Bereiche $10^{10} : 10^{-3} = 10^{13}$. Die Temperaturquotienten (1·25 bis 2·6) variieren demgemäß wesentlich, überschreiten aber nicht die Grenzen der R. G. T.-Regel.

Die äußersten Grenzen der Meßbarkeit der Reaktion der Übersicht 2 entsprechen ungefähr den Temperaturen 400 und 1000° absolut oder einem Geschwindigkeitsbereiche $10^{2} : 10^{-12}$ gleich 14 Zehnerpotenzen. Tatsächlich gemessen wurde sie nur zwischen 556 und 781°. Innerhalb des Geschwindigkeitsbereiches von 14 Zehnerpotenzen sind die Temperaturquotienten (1·32 bis 3·16) normal.

Der Meßbarkeitsbereich der Reaktionen der Übersicht 4 ist entsprechend ihrer hohen Ordnung (13. Ordnung) ein sehr viel größerer. Die Reaktionen konnten in dem ungeheuren Bereiche von $10^{11} : 10^{-26} = 10^{37}$, also von 37 Zehnerpotenzen, noch gemessen werden. Der Temperaturquotient der raschesten Reaktion (2·7) ist ein normaler, der der 10^{8} mal langsameren ist ebenfalls noch normal (5·1), erst der der 10^{23} mal langsameren ist anormal (44·3).

Aus allen Versuchsreihen geht also hervor, daß innerhalb eines Geschwindigkeitsbereiches von 14 Zehnerpotenzen die Temperaturquotienten normal sind.

Reaktionen mit anormalen Temperaturquotienten. Während die überwiegende Mehrzahl der meßbaren Reaktionen eine normale Temperaturabhängigkeit zeigt, gibt es einige Gruppen von Vorgängen, die ungeachtet ihrer Meßbarkeit ganz außerordentlich hohe Temperaturquotienten aufweisen. Hierher gehören der spontane Zerfall der Enzyme, Toxine und Antigene und von den Lebensvorgängen die Lebensdauer.

Im Hinblick auf das, was im vorhergehenden Abschnitt über Meßbarkeit, Temperaturabhängigkeit und Vergleichbarkeit der Reaktionen gesagt worden ist, wird man schließen können, daß die erwähnten Vorgänge mit den gewöhnlichen chemischen Reaktionen und den Stoffwechselprozessen nicht

vergleichbar sind, sondern für sich Gruppen bilden, innerhalb welcher die Antibasie zwischen Geschwindigkeit und Temperaturabhängigkeit zu Recht besteht. Bei der eigenartigen, zur Zeit noch ganz unaufgeklärten chemischen Natur der Enzyme und Toxine ist dies von vornherein nicht befremdend, da die erwähnten Stoffe auch als solche einer Klasse von Stoffen angehören und ganz abseits von allen anderen chemischen Stoffen zu stehen kommen.

Die durch Enzyme katalysierten Reaktionen, die Enzymreaktionen, zeigen hingegen eine ganz normale Temperaturabhängigkeit. Ihre Temperaturquotienten sind sogar in der Regel kleiner als die der betreffenden, durch anorganische Katalysatoren beschleunigten Reaktionen. Die hohe Temperaturabhängigkeit besteht also nicht für die durch die Enzyme und Toxine hervorgerufenen Reaktionen, sondern nur für die Reaktionen, welchen dieselben selbst unterliegen, und die im Hinblick auf die eigenartige Natur dieser Gebilde ebenfalls ganz eigenartig sein werden.

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des spontanen Zerfalles der Enzyme und Antigene verdankt man G. Tammann[1] und Th. Madsen[2] und seinen Mitarbeitern. Das Studium der hohen Temperaturquotienten der Lebensdauer wurde durch die interessanten Untersuchungen von Jaques Loeb[3] inauguriert.

Was die Lebensdauer anlangt, so konnte man vielleicht einmal Zweifel hegen, ob letztere durch einen chemischen Vorgang bestimmt sei. Seit den Untersuchungen von Madsen und der experimentell verifizierten, für mittlere Temperatur geltenden Temperaturabhängigkeit $Q_{10} = 100$ bei einer einfachen chemischen Reaktion kann man aber die hohe Temperaturabhängigkeit gegen die chemische Theorie der Lebensdauer nicht mehr ins Feld führen. Im Sinne der Parameterregel wird man aus der hohen Temperaturabhängigkeit auf einen sehr langsamen, die Lebensdauer bestim-

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie, *18* (1895), 427.

[2] Vgl. z. B. L. W. Famulener und Th. Madsen, Biochem. Zeitschr., *11* (1908), 186.

[3] J. Loeb, Pflüger's Archiv der Physiologie, *124* (1908), 411.

menden, chemischen Vorgang schließen dürfen, welcher während der Lebenszeit vielleicht nur zu einem kleinen Bruchteil zum Ablauf gelangt. Der langsame Verlauf des letzteren ist aber im Interesse des Individuums und der Art gelegen, was für die Wahrscheinlichkeit der chemischen Theorie der Lebensdauer zu sprechen scheint.

Im möchte mich daher der Annahme von J. Loeb anschließen, wonach »das Altern und der natürliche Tod durch die Zersetzung bestimmter Stoffe bedingt sind«.

»Man mag schließlich die Frage aufwerfen, ob diese Tatsachen auch für die Warmblüter von Belang sind. Besteht der hohe Temperaturkoeffizient auch bei dieser Gruppe von Tieren, so springt der lebensverkürzende Einfluß des Fiebers in die Augen« (J. Loeb).

In den folgenden Übersichten finden sich die Temperaturabhängigkeiten des spontanen Zerfalles der Enzyme und Antigene und der Lebensdauer zusammengestellt. Die Werte A der Näherungsformel (10) für die Enzyme und Antigene wurden einer Zusammenstellung von S. Arrhenius[1] entnommen. Die Werte A der Lebensdauer wurden an der Hand der Originalarbeiten neu berechnet. Zu diesem Zwecke wurden die gefundenen Zeiten durch graphische Interpolation ausgeglichen, aus den ausgeglichenen Zeiten die A-Werte berechnet und aus letzteren das Mittel genommen. Aus dem Mittelwert wurde q_{10} für 0° und 100° C. nach Formel (18) berechnet. Die beiden Temperaturen entsprechen dem ungefähren Temperaturbereich, in welchem die Messungen erfolgten.

Spontaner Zerfall der Enzyme und Antigene.

	A	q_{10} für 0°	q_{10} für 100°	Autor
Emulsin, trocken	13150	5·8	2·6	Tammann
Emulsin in Lösung	22500	20·5	5·0	
Trypsin in Lösung.....	31017	64·1	9·3	Madsen und Walbum
Pepsin in Lösung.....	37800	159·	15·1	
Lab in Lösung.....	45000	419·	25·4	
Vibriolysin in Lösung	64000	5370·	99·3	Madsen und Famulener
Tetanolysin in Lösung	81000	52500·	338·	
Hämolysin in Lösung	99250	605000·	1253·	

[1] S. Arrhenius, Immunochemie, Leipzig 1907.

Lebensdauer.

	A	q_{10} für 0°	q_{10} für 100°	Autor
Bacillus subtilis-Spore....	22165	19·6	4·9	Arthur Meyer[1]
Bacillus robur-Spore	25564	30·8	6·3	Arthur Meyer[1]
Gerstenkorn	26120	33·3	6·5	H. Goodspeed[2]
Milzbrandspore.....	31633	69·7	9·7	F. Ballner[3]
Seeigelei	58950	2723·	69·2	J. Loeb[4]
Tubularia crocea	67340	8394·	127·0	A. R. Moore[5]

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer mit der höheren Organisation der Lebewesen im allgemeinen zunimmt und bei den Warmblütern die Höchstwerte erreicht.

Die Wirkung der Enzyme und Toxine wächst mit der Temperatur weniger rasch als ihr spontaner Zerfall. Ähnlich mag die Temperaturabhängigkeit des Zerfalles der Antigene größer sein als die ihrer Wirkung. Alsdann wehrt sich der Organismus gegen die Blutgifte durch das Fieber, also durch Temperaturerhöhung und den damit verbundenen Zerfall der Blutgifte, der mit der Temperatur rascher wächst als ihre Giftwirkung. Diese Abwehrmaßnahme erfolgt aber nicht kostenlos, sondern auf Rechnung der Lebensdauer des Individuums. Von zwei Übeln — Tod oder Lebensverkürzung — wird das letztere als das kleinere gewählt.

Zusammenfassung.

Die hauptsächlichsten Ergebnisse der Darlegungen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Es wurde die allgemeine Temperaturfunktion der Reaktionsgeschwindigkeit $\ln k = f(T)$ unabhängig von der Vorstellung von der dynamischen Natur des chemischen Gleichgewichtes entwickelt.

---

[1] Ber. d. deutsch. botan. Ges., *24* (1906), 340.
[2] Botanic. Gazette, *51* (1911), 220.
[3] Sitzber. Wiener Akad. Wiss., math.-naturw. Klasse, *111*, III (1902), 97.
[4] Pflüger's Archiv, *124* (1908), 411.
[5] Archiv f. Entwicklungsmech. der Organismen, *29* (1910), 287.

2. Letztere enthält das thermodynamisch unbestimmte Glied $\varphi(T)$. Es wurde die Methode der experimentellen Bestimmung dieser Funktion dargelegt. In dem Ausdruck $\ln k = f(T)$ ist möglicherweise nur die Funktion $\varphi(T)$ allein eine rein kinetische Größe.

3. Ein anschauliches und daher praktisches Maß für die Größe der Temperaturabhängigkeit ist der Temperaturquotient $Q_{10} = k_{T+10} : k_T$. Die geeignetsten Methoden der Ermittlung von Q_{10} und der experimentellen Überprüfung von $\ln k = f(T)$ wurden dargelegt.

4. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist von den »Parametern« — als da sind Temperatur, chemische Natur und Konzentration der Reaktionsteilnehmer, Katalysatorkonzentration, Medium und Belichtung — abhängig. Es wurde gezeigt, daß sich der Temperaturquotient Q_{10} mit dem variablen Parameter derart ändert, daß der zunehmenden Geschwindigkeit eine abnehmende Temperaturabhängigkeit entspricht, und zwar wurde dies für alle Parameter dargetan.

5. Obiger Zusammenhang ist der Ausfluß eines allgemeineren Satzes, der »Parameterregel der Reaktionsgeschwindigkeit«. Sie besagt, daß die Geschwindigkeitsänderung, die einer Reaktion durch Variation der Parameter erteilt werden kann, um so geringer ist, je größer die Reaktionsgeschwindigkeit ist. An der Hand des vorliegenden experimentellen Materials wurde das Zutreffen der Parameterregel gezeigt.

6. Der Bereich der normalen, innerhalb der Grenzen der R. G. T.-Regel fallenden Temperaturquotienten ist durch die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt und beträgt ungefähr 14 Zehnerpotenzen der letzteren. Jenseits dieses Bereiches sind die Temperaturquotienten anormal, indem sie mit zunehmender Geschwindigkeit allmählich dem Grenzwerte Eins sich nähern, während sie mit abnehmender Geschwindigkeit rasch anwachsen.

7. Die leicht meßbaren Reaktionen sind ihrer Geschwindigkeit nach von ähnlicher Größenordnung wie die

Stoffwechselprozesse und die Lebensvorgänge (mit Ausnahme des die Lebensdauer bestimmenden) und zeigen wie diese normale Temperaturabhängigkeit.

8. Der spontane Zerfall der Enzyme und Antigene und von den Lebensvorgängen der die Lebensdauer bestimmende sind anders geartet als alle anderen Reaktionen und zeigen auch innerhalb der Meßbarkeit anormal hohe Temperaturabhängigkeit.

Nachschrift bei der Korrektur.

Im Anschluß an das Kapitel »Die chemische Natur der Reaktionsteilnehmer als veränderlicher Parameter« ist nachzutragen, daß vor einiger Zeit Julius Hirniak[1] den Satz von der Antibasie zwischen Geschwindigkeit und Temperaturabhängigkeit ausgesprochen und an der Reaktion der Bildung quartärer Ammoniumsalze aus tertiären Aminen und Jodäthyl in methylalkoholischer Lösung dargetan hat. Geschwindigkeitsmessungen an zehn Aminen ergaben im großen und ganzen zunehmende Temperaturquotienten bei abnehmender Geschwindigkeit. Die beobachteten geringfügigen Abweichungen von der »Antibasieregel« führt Hirniak auf sterische Umstände zurück Nach meinen Darlegungen würden sie besagen, daß die zehn Reaktionen nicht streng, sondern nur beiläufig miteinander vergleichbar sind. Ferner hat Hirniak der Vermutung, daß bei entsprechend tiefer Temperatur die Antibasieregel bei den angezogenen zehn Reaktionen streng gilt, mit großer Bestimmtheit Raum gegeben. Im Sinne meiner Darlegung würde dies dahin zu deuten sein, daß bei tiefer Temperatur die Geschwindigkeiten der ins Auge gefaßten Reaktionen weiter auseinander zu liegen kommen und damit die Vergleichbarkeit als notwendige Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Parameterregel zurücktritt.

Zum Kapitel »Lichtreaktionen« sei die nach Niederschrift vorliegender Arbeit erschienene Untersuchung von M. Padoa

---

[1] J. Hirniak, Beiträge zur chemischen Kinetik, I. Lemberg 1911.

und Teresa Minganti[1] nachgetragen. Die Genannten haben an der Eder'schen Reaktion gezeigt, daß mit zunehmender Wellenlänge des einstrahlenden Lichtes der Temperaturquotient der Reaktion ansteigt, und zwar von 1·05 für ultraviolettes Licht auf 1·75 für grünes Licht. Ob mit dem Ansteigen des Quotienten ein Abfallen der Geschwindigkeit parallel läuft, ist aus dem mir zur Verfügung stehenden Referat im Chem. Zentralblatt leider nicht zu entnehmen.

---

[1] Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5], *24*. II (1915), 97.

Zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen[1]

Nr. 12.

Die Kinetik der Jodatbildung aus Jod neben Trijodion

Von

Anton Skrabal und Josef Gruber

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Karl-Franzens-Universität zu Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Mai 1916)

In der achten Mitteilung[2] wurde darauf verwiesen, daß es möglich sein müsse, aus der Kinetik der Bildung von Jodat aus Jod neben Trijodion die Konstante und die Wärmetönung des Trijodiongleichgewichtes zu ermitteln. Das Verfahren der Festlegung dieser statischen Größen auf kinetischem Wege, das Gegenstand vorliegender Untersuchung bildet, fußt auf folgenden Überlegungen.

Es wurde seinerzeit gezeigt, daß für die Jodatbildung aus Jod nach der langsamen Reaktion die Zeitgleichung des geschwindigkeitsbestimmenden Vorganges

$$\frac{d[JO_3']}{d\vartheta} = k[J_3O_2'] \qquad (1)$$

lautet. Die Konzentration $[J_3O_2']$ ermittelt sich aus dem der zeitbestimmenden Reaktion vorgelagerten Gleichgewichte zu

---

[1] Vgl. A. Skrabal und Mitarbeiter, Monatshefte für Chemie, *28* (1907), 319; *30* (1909), 51; *32* (1911), 167, 185 und 815; *33* (1912), 99; *35* (1914), 697 und 1157; *36* (1915), 211 und 237; *37* (1916), 191.

[2] Monatshefte für Chemie, *35* (1914), 1157 und insbesondere 1170 ff.

$$[J_3O_2'] = k_1 \frac{[J_3']^3}{[J']^6}[OH']^4, \tag{2}$$

wenn das Jod als J_3' vorliegt, und zu

$$[J_3O_2'] = k_2 \frac{[J_2]^3}{[J']^3}[OH']^4, \tag{3}$$

wenn das Jod in Form von J_2 vorhanden ist.

Setzt man diese Werte in die Gleichung (1), so erhält man

$$\frac{d[JO_3']}{d\vartheta} = kk_1 \frac{[J_3']^3[OH']^4}{[J']^6} = K_c \frac{[J_3']^3[OH']^4}{[J']^6}, \tag{4}$$

beziehungsweise

$$\frac{d[JO_3']}{d\vartheta} = kk_2 \frac{[J_2]^3[OH']^4}{[J']^3} = K_c' \frac{[J_2]^3[OH']^4}{[J']^3}, \tag{5}$$

welche Zeitgleichung miteinander durch die Beziehung

$$\frac{K_c}{K_c'} = k_0^3, \tag{6}$$

wo k_0 die Konstante des Trijodiongleichgewichtes

$$k_0 = \frac{[J_2][J']}{[J_3']} \tag{7}$$

bedeutet, verknüpft sind.

Angenommen nun, es seien J_2 und J_3' in analytisch vergleichbaren Mengen nebeneinander im Gleichgewichte. Ferner sei s die analytische Konzentration des Jodids, das als vollkommen dissoziiert betrachtet sei, und i die des Jods. Der Bruchteil α des Jods sei als J_3', der Rest als J_2 zugegen. Dann ist

$$\left.\begin{aligned} [J'] &= s - \alpha i, \\ [J_2] &= i - \alpha i, \\ [J_3'] &= \alpha i. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Ferner muß sein

$$\frac{(i-\alpha i)(s-\alpha i)}{\alpha i} = k_0, \tag{9}$$

woraus sich ergibt

$$\alpha i = \frac{1}{2}(i+s+k_0) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(i+s+k_0)^2-4is.} \qquad (10)$$

Setzt man die Werte aus Gleichung (8) in Gleichung (3), so wird

$$[J_3O_2'] = k_2 \frac{(i-\alpha i)^3}{(s-\alpha i)^3}[OH']^4, \qquad (11)$$

und weiters durch Einsetzung von $[J_3O_2']$ aus (11) in (1)

$$\frac{d[JO_3']}{d\vartheta} = kk_2 \frac{(i-\alpha i)^3}{(s-\alpha i)^3}[OH']^4$$

$$= K_c' \frac{(i-\alpha i)^3}{(s-\alpha i)^3}[OH']^4. \qquad (12)$$

Zur weitestmöglichen Vereinfachung der ohnehin sehr verwickelten Verhältnisse wurden die Bedingungen im Experimente derart gewählt, daß i, s und $[OH']$ als konstant angenommen werden konnten. Es wurde also die konstante Geschwindigkeit

$$\frac{d[JO_3']}{d\vartheta} = R \qquad (13)$$

gemessen. Setzt man diese und αi aus (10) und K_c' aus (6) in Gleichung (12) ein, so erhält man die Beziehung

$$R = \frac{K_c}{k_0^3} \cdot \left\{ \frac{i - \frac{1}{2}(i+s+k_0) \mp \frac{1}{2}\sqrt{(i+s+k_0)^2-4is}}{s - \frac{1}{2}(i+s+k_0) \mp \frac{1}{2}\sqrt{(i+s+k_0)^2-4is}} \right\}^3 [OH']^4. \qquad \ldots(14)$$

In dieser Gleichung sind die Konzentrationen i, s und $[OH']$ aus den Versuchsbedingungen, K_c aus der Kinetik der Reaktion $J_3' \rightarrow JO_3'$ (Mitteilung 5) bekannt. R wird aus der Kinetik der Reaktion $J_3' + J_2 \rightarrow JO_3'$ gemessen. Es ist somit alles bis auf die Konstante k_0 des Trijodiongleichgewichtes bekannt, so daß sich letztere aus (14), also aus Reaktionsgeschwindigkeiten berechnen läßt.

Im Hinblick auf die Form der Gleichung (14) wird man natürlich in der Praxis anders vorgehen. Man wird k_0 als bekannt annehmen und zusehen, ob sich K_c' aus

$$R = K_c' \left\{ \frac{i - \frac{1}{2}(i+s+k_0) \mp \frac{1}{2}\sqrt{(i+s+k_0)^2 - 4is}}{s - \frac{1}{2}(i+s+k_0) \mp \frac{1}{2}\sqrt{(i+s+k_0)^2 - 4is}} \right\}^3 [OH']^4 \quad \ldots(15)$$

konstant — also unabhängig von den Konzentrationen i, s und $[OH']$ — und ferner übereinstimmend mit

$$K_c' = \frac{K_c}{k_0^3} \qquad (16)$$

ermittelt.

Führt man diese Probe für zwei oder mehrere Temperaturen aus, so kann man den Temperaturkoeffizienten von K_c' ermitteln und aus diesem und dem von K_c die Wärmetönung der Trijodionbildung nach der in Mitteilung 8 entwickelten Formel berechnen.

Zur Konstanthaltung der Alkalinität diente das Puffergemisch von primärem und sekundärem Natriumphosphat. Es verlaufen in diesen Reaktionsgemischen nebeneinander die Reaktionen

$$3\,J_2 + 6\,HPO_4'' + 3\,H_2O = 5\,J' + JO_3' + 6\,H_2PO_4', \qquad (17)$$

$$3\,J_3' + 6\,HPO_4'' + 3\,H_2O = 8\,J' + JO_3' + 6\,H_2PO_4'. \qquad (18)$$

Um von den Hilfsgrößen, deren Fehler nach hohen Potenzen in die Rechnung eingehen, nach Möglichkeit unabhängig zu sein, wurde dem Zeitgesetz (5) folgende Form gegeben

$$\frac{d[JO_3']}{d\vartheta} = k_c' \frac{[J_2]^3 [HPO_4'']^4}{[J']^3 [H_2PO_4']^4}, \qquad (19)$$

wo k_c' und K_c' miteinander durch die Wasserkonstante und die Konstante der zweiten Dissoziationsstufe der Phosphorsäure in bekannter Weise verknüpft sind.

Bei den gewählten Anfangskonzentrationen und dem Bruchteil, zu welchem der Ablauf der Reaktion messend verfolgt wurde, waren die Bedingungen für die Konstanz von R

nur annähernd erfüllt. Diesem Umstand wurde genau so wie in Mitteilung 9 durch eine entsprechende Korrektur Rechnung getragen. Bezeichnen a, b, c und d die Anfangskonzentrationen von J_2, J', HPO_4'' und H_2PO_4', und x die zur Zeit ϑ gebildete Jodatmenge, so nimmt die Gleichung (19) die Form[1] an

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k_c' \frac{(a-x)^3 (c-x)^4}{(b+x)^3 (d+x)^4}. \tag{20}$$

Wenn man diese Gleichung im gegebenen Falle anwendet, setzt man voraus, daß alles Jod als J_2 vorhanden sei. Das trifft nun nicht zu. Weil es sich aber nur um die Ermittlung eines kleinen Korrektionsgliedes handelt, ist die vereinfachende Annahme ohne weiteres zulässig. Alsdann ist die korrigierte konstante Geschwindigkeit

$$R_0 = \frac{x_0}{\vartheta} = \lim_{x=0} \frac{x}{\vartheta} = \lim_{x=0} R =$$

$$= \lim_{x=0} k_c' \frac{(a-x)^3 (c-x)^4}{(b+x)^3 (d+x)^4} = k_c' \frac{a^3 c^4}{b^3 d^4} \tag{21}$$

und sie berechnet sich, indem man

$$k_c' \vartheta = \int_0^x \frac{(b+x)^3 (d+x)^4}{(a-x)^3 (c-x)^4} dx = \int_0^x f(x)\, dx$$

---

[1] Bei dieser Gelegenheit möge eine die Berechnung von Geschwindigkeitskoeffizienten betreffende, in Mitteilung 8 gemachte Angabe richtiggestellt werden. Es heißt dort (p. 1202), daß für jede Reihe der nach der Sprungformel zu berechnenden Koeffizienten die Partialbruchzähler von neuem berechnet werden müssen. Das ist nicht richtig. Bezeichnen nämlich a_0, b_0, c_0 usw. die Konzentrationen zur »Mischzeit«, so gelten für beliebig gewählte Anfangskonzentrationen a, b, c usw. die Relationen $a = a_0 \mp x$, $b = b_0 \mp x$ usw. Setzt man diese Werte in die Partialbruchzähler ein, so hebt sich das x heraus, d. h. alle Partialbruchzähler lassen sich als Funktionen lediglich der Konzentrationen a_0, b_0 usw. darstellen. Es können daher die einmal berechneten Partialbruchzähler für alle Koeffizientenberechnungen verwendet werden. Um die Rechenarbeit zu vereinfachen, wird man daher für die »Mischzeitkonzentrationen« nach Möglichkeit runde Werte wählen und aus letzteren die Partialbruchzähler berechnen.

(A. Skrabal.)

entwickelt nach

$$k_c' \vartheta = x f(0) + \frac{1}{2!} x^2 f'(0) + \frac{1}{3!} x^3 f''(0) + \ldots$$

und beide Seiten der Gleichung mit $a^3 c^4 / b^3 d^4$ multipliziert, wodurch man bekommt

$$x_0 = x + \alpha x^2 + \beta x^3 + \ldots, \tag{22}$$

worin bedeutet

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{3}{2a} + \frac{3}{2b} + \frac{2}{c} + \frac{2}{d}, \\ \beta &= \frac{2}{a^2} + \frac{3}{ab} + \frac{4}{ac} + \frac{4}{ad} + \frac{1}{b^2} + \frac{4}{bc} + \frac{4}{bd} + \\ &\quad + \frac{10}{3c^2} + \frac{16}{3cd} + \frac{2}{d^2}. \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

In der Mehrzahl der Fälle war bereits das dritte Glied βx^3 verschwindend klein und gegenüber $x + \alpha x^2$ zu vernachlässigen. Die bessere Konstanz von R_0 gegenüber dem unkorrigierten R geht aus allen Versuchen hervor. Nur bei den sehr langsamen Reaktionen, deren Messung über längere Zeit ausgedehnt werden mußte, zeigte auch das R_0 einen Gang, der zum Teil durch Jodverflüchtigung erklärt werden kann. Bei der Berechnung der Mittelwerte wurde hierauf Bedacht genommen. Bei einem der Versuche wird die Berechnung von R_0 als Beispiel durchgeführt.

Was die Methode der experimentellen Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit anlangt, so wurde folgendermaßen vorgegangen. Das Reaktionsgemisch, von welchem 5 *l* hergestellt wurden, wurde aus Jodwasser und den Lösungen von KJ, NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4, die vor dem Vermischen auf die Temperatur des Thermostaten gebracht wurden, bereitet. Die Angaben am Kopf der folgenden Messungen bedeuten wieder Grammformelgewichte pro Liter. Zur Analyse wurde der Reaktionslösung mit Hilfe eines Hebers eine Probe von 1 *l* entnommen und diese rasch in ein Becherglas gegossen — hier Zeitabnahme — in welchem sich so viel 0·1 norm. Thio-

sulfat befand, daß dieses hinreichte, die Hauptmenge des vorhandenen Jods abzusättigen. Durch die Wegnahme des Jods und die damit verbundene Vermehrung des Jodions wird die Jodatbildung praktisch vollkommen zum Stillstand gebracht. Alsdann wurde die Titration des Jods mit 0·1 norm. Thiosulfat fortgesetzt und mit 0·01 norm. Thiosulfat und unter Anwendung von Stärke als Indikator zu Ende geführt. Der Verbrauch an Thiosulfat — im folgenden immer in Kubikzentimetern 0·01 norm. Lösung pro Liter Reaktionsgemisch angegeben — entspricht der Menge von freiem Jod und Trijodid. Hernach wurde mit Schwefelsäure angesäuert und das nunmehr ausgeschiedene Jod, das dem gebildeten Jodat äquivalent ist, mit 0·01 norm. Thiosulfat gemessen. Die Summe aus »Jod« + »Jodat« muß bei den einzelnen Messungen innerhalb der Fehlergrenzen konstant sein.

Die erste Probe wurde sofort nach dem Vermischen gezogen und die gefundene Jodatmenge als von vornherein vorhanden angenommen und dementsprechend bei der Berechnung von x von dem gefundenen Jodat in Abzug gebracht. Die Zeit ϑ ist in Minuten angegeben.

Versuche bei 20°.

1. Versuch.

$0{\cdot}03\,Na_2HPO_4 + 0{\cdot}002\,NaH_2PO_4 + 0{\cdot}0025$ KJ.

ϑ	Jod	Jodat	x	R	x_0	R_0
0	115·2	0	0	—	0	—
46	112·9	0·60	0·60	0·0130	0·61	0·0133
188	110·5	1·93	1·93	0·0103	2·04	0·0108
						0·0120

2. Versuch.

$0{\cdot}03\,Na_2HPO_4 + 0{\cdot}002\,NaH_2PO_4 + 0{\cdot}00125$ KJ.

ϑ	Jod	Jodat	x	R	x_0	R_0
0	82·0	1·17	0	—	0	—
28	80·4	2·95	1·78	0·0635	1·90	0·0680
80	76·8	5·88	4·71	0·0590	5·57	0·0696
						0·0688

entwickelt nach

$$k_c' \vartheta = x f(0) + \frac{1}{2!} x^2 f'(0) + \frac{1}{3!} x^3 f''(0) + \ldots$$

und beide Seiten der Gleichung mit a^3c^4/b^3d^4 multipliziert, wodurch man bekommt

$$x_0 = x + \alpha x^2 + \beta x^3 + \ldots, \tag{22}$$

worin bedeutet

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{3}{2a} + \frac{3}{2b} + \frac{2}{c} + \frac{2}{d}, \\ \beta &= \frac{2}{a^2} + \frac{3}{ab} + \frac{4}{ac} + \frac{4}{ad} + \frac{1}{b^2} + \frac{4}{bc} + \frac{4}{bd} + \\ &\quad + \frac{10}{3c^2} + \frac{16}{3cd} + \frac{2}{d^2}. \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

In der Mehrzahl der Fälle war bereits das dritte Glied βx^3 verschwindend klein und gegenüber $x + \alpha x^2$ zu vernachlässigen. Die bessere Konstanz von R_0 gegenüber dem unkorrigierten R geht aus allen Versuchen hervor. Nur bei den sehr langsamen Reaktionen, deren Messung über längere Zeit ausgedehnt werden mußte, zeigte auch das R_0 einen Gang, der zum Teil durch Jodverflüchtigung erklärt werden kann. Bei der Berechnung der Mittelwerte wurde hierauf Bedacht genommen. Bei einem der Versuche wird die Berechnung von R_0 als Beispiel durchgeführt.

Was die Methode der experimentellen Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit anlangt, so wurde folgendermaßen vorgegangen. Das Reaktionsgemisch, von welchem 5 *l* hergestellt wurden, wurde aus Jodwasser und den Lösungen von KJ, NaH_2PO_4 und Na_2HPO_4, die vor dem Vermischen auf die Temperatur des Thermostaten gebracht wurden, bereitet. Die Angaben am Kopf der folgenden Messungen bedeuten wieder Grammformelgewichte pro Liter. Zur Analyse wurde der Reaktionslösung mit Hilfe eines Hebers eine Probe von 1 *l* entnommen und diese rasch in ein Becherglas gegossen — hier Zeitabnahme — in welchem sich so viel 0·1 norm. Thio-

sulfat befand, daß dieses hinreichte, die Hauptmenge des vorhandenen Jods abzusättigen. Durch die Wegnahme des Jods und die damit verbundene Vermehrung des Jodions wird die Jodatbildung praktisch vollkommen zum Stillstand gebracht. Alsdann wurde die Titration des Jods mit 0·1 norm. Thiosulfat fortgesetzt und mit 0·01 norm. Thiosulfat und unter Anwendung von Stärke als Indikator zu Ende geführt. Der Verbrauch an Thiosulfat — im folgenden immer in Kubikzentimetern 0·01 norm. Lösung pro Liter Reaktionsgemisch angegeben — entspricht der Menge von freiem Jod und Trijodid. Hernach wurde mit Schwefelsäure angesäuert und das nunmehr ausgeschiedene Jod, das dem gebildeten Jodat äquivalent ist, mit 0·01 norm. Thiosulfat gemessen. Die Summe aus »Jod« + »Jodat« muß bei den einzelnen Messungen innerhalb der Fehlergrenzen konstant sein.

Die erste Probe wurde sofort nach dem Vermischen gezogen und die gefundene Jodatmenge als von vornherein vorhanden angenommen und dementsprechend bei der Berechnung von x von dem gefundenen Jodat in Abzug gebracht. Die Zeit ϑ ist in Minuten angegeben.

Versuche bei 20°.

1. Versuch.

$0{\cdot}03\,Na_2HPO_4 + 0{\cdot}002\,NaH_2PO_4 + 0{\cdot}0025$ KJ.

ϑ	Jod	Jodat	x	R	x_0	R_0
0	115·2	0	0	—	0	—
46	112·9	0·60	0·60	0·0130	0·61	0·0133
188	110·5	1·93	1·93	0·0103	2·04	0·0108
						0·0120

2. Versuch.

$0{\cdot}03\,Na_2HPO_4 + 0{\cdot}002\,NaH_2PO_4 + 0{\cdot}00125$ KJ.

ϑ	Jod	Jodat	x	R	x_0	R_0
0	82·0	1·17	0	—	0	—
28	80·4	2·95	1·78	0·0635	1·90	0·0680
80	76·8	5·88	4·71	0·0590	5·57	0·0696
						0·0688

Versuche bei 25°.

3. Versuch.

$0 \cdot 02\,Na_2HPO_4 + 0 \cdot 002\,NaH_2PO_4 + 0 \cdot 0025$ KJ.

ϑ	Jod	Jodat	x	R	x_0	R_0
0	137·2	0·80	0	—	0	—
66	131·0	2·97	2·17	0·033	2·30	0·035
98	134·1	3·91	3·11	0·032	3·37	0·034
154	139·0	5·10	4·35	0·028	4·86	0·032
						0·034

4. Versuch.

$0 \cdot 02\,Na_2HPO_4 + 0 \cdot 004\,NaH_2PO_4 + 0 \cdot 005$ KJ.

ϑ	Jod	Jodat	x	R	x_0	R_0
0	251·9	1·30	0	—	0	—
1522	250·7	1·70	0·40	0·00026	0·40	0·00026

5. Versuch.[1]

$0 \cdot 02\,Na_2HPO_4 + 0 \cdot 002\,NaH_2PO_4 + 0 \cdot 0025$ KJ.

ϑ	Jod	Jodat	x	R	x_0	R_0
0	197·6	1·00	0	—	0	—
50	192·3	5·05	4·05	0·081	4·46	0·0892
83	191·3	7·44	6·44	0·078	7·52	0·0905
113	189·4	9·35	8·35	0·074	10·21	0·0904
						0·0900

6. Versuch.

$0 \cdot 03\,Na_2HPO_4 + 0 \cdot 002\,NaH_2PO_4 + 0 \cdot 0025$ KJ.

ϑ	Jod	Jodat	x	R	x_0	R_0
0	139·0	1·55	0	—	0	—
16	134·0	3·50	1·95	0·122	2·05	0·128
36	131·1	5·50	3·95	0·110	4·36	0·121
51	132·4	6·95	5·40	0·106	6·17	0·121
						0·123

[1] $a = 198$, $\alpha = 0 \cdot 0236$,

$b = 0 \cdot 0025 \times \frac{6}{5} \times 10^5 = 300$, $\beta = 0 \cdot 000359$.

$c = 0 \cdot 02 \times 10^5 = 2000$,

$d = 0 \cdot 002 \times 10^5 = 200$.

7. Versuch.

$0 \cdot 03\,Na_2HPO_4 + 0 \cdot 002\,NaH_2PO_4 + 0 \cdot 005\,KJ.$

ϑ	Jod	Jodat	x	R	x_0	R_0
0	195·7	1·65	0	—	0	—
24	198·7	2·00	0·35	0·0146	0·35	0·0147
141	197·4	3·45	1·80	0·0128	1·87	0·0133
1069	182·9	11·10	9·45	0·0089	11·54	(0·0108)
						0·0140

8. Versuch.

$0 \cdot 01\,Na_2HPO_4 + 0 \cdot 002\,NaH_2PO_4 + 0 \cdot 0025\,KJ.$

ϑ	Jod	Jodat	x	R	x_0	R_0
0	128·2	1·60	0	—	0	—
1060	122·2	4·15	2·55	0·00241	2·74	0·0026

Versuche bei 30°.

9. Versuch.

$0 \cdot 02\,Na_2HPO_4 + 0 \cdot 002\,NaH_2PO_4 + 0 \cdot 0025\,KJ.$

ϑ	Jod	Jodat	x	R	x_0	R_0
0	162·2	3·50	0	—	0	—
50	153·0	14·20	10·70	0·214	14·07	0·281
98	141·8	20·50	17·00	0·174	26·43	(0·270)
135	140·2	24·00	20·50	0·152	34·58	(0·256)
						0·281 [1]

10. Versuch.

$0 \cdot 01\,Na_2HPO_4 + 0 \cdot 002\,NaH_2PO_4 + 0 \cdot 0025\,KJ.$

ϑ	Jod	Jodat	x	R	x_0	R_0
0	197·6	1·20	0	—	0	—
54	192·9	4·45	3·25	0·0602	3·51	0·0650
113	187·9	6·80	5·60	0·0495	6·41	(0·0567)
177	184·7	9·30	8·10	0·0458	9·85	(0·0559)
						0·0650 [1]

[1] Bei diesen raschen Reaktionen und weitgehendem Reaktionsablauf sind bei großen Werten von x mehr als drei Glieder der Reihe (22) notwendig. Es wurde daher nur das erste R_0 im Mittel berücksichtigt.

11. Versuch.

$0{\cdot}02\,Na_2HPO_4 + 0{\cdot}004\,NaH_2PO_4 + 0{\cdot}005$ KJ.

ϑ	Jod	Jodat	x	R	x_0	R_0
0	192·4	0	0	—	0	—
125	190·7	0·73	0·73	0·0058	0·74	0·0059
322	192·3	0·95	0·95	0·0030	0·97	0·0030
1262	183·9	2·08	2·08	0·0017	2·15	0·0017
						0·0035

12. Versuch.

$0{\cdot}02\,Na_2HPO_4 + 0{\cdot}002\,NaH_2PO_4 + 0{\cdot}005$ KJ.

ϑ	Jod	Jodat	x	R	x_0	R_0
0	182·9	0	0	—	0	—
82	185·6	1·77	1·77	0·0216	1·84	0·0224
132	183·6	2·38	2·38	0·0180	2·50	0·0190
192	182·0	3·47	3·47	0·0180	3·73	0·0194
						0·0204

13. Versuch.

$0{\cdot}01\,Na_2HPO_4 + 0{\cdot}003\,NaH_2PO_4 + 0{\cdot}0025$ KJ.

ϑ	Jod	Jodat	x	R	x_0	R_0
0	169·8	0·85	0	—	0	—
180	166·7	2·71	1·86	0·0103	1·93	0·0107
352	163·8	3·70	2·85	0·0081	3·02	0·0086
1294	142·6	8·33	7·48	0·0058	8·68	(0·0067)
						0·0096

In der folgenden Übersicht findet man die einzelnen Zeitversuche zusammengestellt und den Geschwindigkeitskoeffizienten k_c' auf seine Konstanz geprüft. Weil alle Fehler nach hohen Potenzen in die Rechnung eingehen, wurde nicht k_c', sondern die vierte Wurzel des Koeffizienten, und zwar nach

$$\sqrt[4]{k_c'} = \frac{[H_2PO_4']}{[HPO_4'']}\sqrt[4]{R\left\{\frac{s-\alpha i}{i-\alpha i}\right\}^3} = \frac{[H_2PO_4']}{[HPO_4'']}\sqrt[4]{R\left\{\frac{[J']}{[J_2]}\right\}^3} \quad (24)$$

berechnet. Für $10^3 k_0$ wurden die Werte benützt: 1·17 (20°), 1·30 (25°) und 1·44 (30°). Die Werte von i und R der Versuche sind auf Mole/Liter als Einheit reduziert. Die Reduktion erfolgt durch Division der Versuchszahlen durch 2×10^5, beziehungsweise 6×10^5.

Übersicht.

Versuch	Temperatur	$10^7 R$	$[H_2PO_4']$	$[HPO_4'']$	$10^4 [J']$	$10^4 [J_2]$	$[J_2] : [J_3']$	$\sqrt[4]{k_c'}$
1	20°	0·20	0·002	0·03	21·35	2·00	0·548	0·00468
2	20	1·15	0·002	0·03	10·54	2·19	1·117	0·00399
								0·00433
3	25	0·567	0·002	0·02	20·76	2·66	0·629	0·00721
4	25	0·0043	0·004	0·02	40·46	3·06	0·321	(0·00633)
5	25	1·50	0·002	0·02	19·10	4·00	0·678	0·00636
6	25	2·05	0·002	0·03	20·70	2·70	0·628	0·00654
7	25	0·233	0·002	0·03	42·25	2·25	0·290	0·00743
8	25	0·043	0·002	0·01	20·98	2·48	0·617	(0·00805)
								0·00688
9	30	4·70	0·002	0·02	20·15	3·45	0·711	0·0098
10	30	1·10	0·002	0 01	19·27	4·27	0·745	0·0113
11	30	0·06	0·004	0·02	42·81	2·41	0·336	(0·0152)
12	30	0·34	0·002	0·02	43·07	2·32	0·335	0·0122
13	30	0·16	0·003	0·01	20·05	3·55	0·717	0·0124
								0·0114

Die Konstanz der Koeffizienten ist eine leidliche. Eine bessere war im Hinblick auf den Grenzgesetzcharakter der Zeitgleichungen (4) und (5) von vornherein nicht zu erwarten. Bei der Berechnung der Mittelwerte für die einzelnen Temperaturen wurden die k_c', die sich aus den kleinsten Werten von R ergaben, weggelassen. Letztere sind am unsichersten und die aus ihnen berechneten k_c' — in der Übersicht eingeklammert — zeigen auch die größte Abweichung vom Mittelwerte.

Um aus dem Koeffizienten k_c' für 25° die Konstante K_c' der Zeitgleichung (5) zu berechnen, benötigt man die Wasserkonstante für diese Temperatur — sie wurde zu rund 10^{-14} angenommen — und die Dissoziationskonstante der Phosphorsäure nach der zweiten Stufe. Letztere wurde vor kurzem von L. Michaelis und T. Garmendia[1] nach der Gaskettenmethode zu $0{\cdot}88\times10^{-7}$ neu ermittelt. Hieraus berechnet sich

$$K_c' = \left(\frac{0{\cdot}00688\times0{\cdot}88\times10^{-7}}{10^{-14}}\right)^4 = 1{\cdot}35\times10^{19}. \qquad (25)$$

Aus dem seinerzeit festgelegten Werte K_c des Zeitgesetzes (4) und der Konstante k_0 des Trijodiongleichgewichtes folgt andrerseits nach Gleichung (6)

$$K_c' = \frac{K_c}{k_0^3} \doteq \frac{7{\cdot}7\times10^{10}}{(1{\cdot}3\times10^{-3})^3} = 3{\cdot}5\times10^{19}. \qquad (26)$$

Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der Potenzierung aller Fehler eine ganz ausgezeichnete. Somit wäre das Trijodiongleichgewicht aus der Kinetik der Reaktionen $J_3' \rightarrow JO_3'$ und $J_2 + J_3' \rightarrow JO_3'$ ermittelt.

Der Temperaturkoeffizient für 10° berechnet sich aus den Versuchen zu

41	zwischen	20°	und	25°,
57	»	25	»	30
48	»	20	»	30

er ist also jedenfalls von der Größenordnung **50**.

---

[1] Biochem. Zeitschr., *67* (1914), 431.

Aus diesem Koeffizienten $\tau_c' = 48$ und dem Temperaturkoeffizienten τ_c läßt sich die Wärmetönung U der Reaktion

$$J_2 + J' = J_3' + U \qquad (27)$$

berechnen. Zu diesem Zwecke muß τ_c auf den für Monophosphat-Biphosphatlösungen geltenden Wert reduziert werden. Nimmt man die Neutralisationswärme zu 137 Ostwald'sche Kalorien an und ferner nach den Versuchen von Michaelis und Garmendia $-15{\cdot}6$ für die zweite Dissoziationswärme der Phosphorsäure, so folgt

$$H_2PO_4' + OH' = HPO_4'' + H_2O + 121{\cdot}4,$$

ein Wert, der seiner Größe nach wesentlich nur durch die Neutralisationswärme bestimmt wird.

Aus dieser Komplexbildungswärme und dem Laugenwert $5{\cdot}13$ für τ_c (vgl. Mitteilung 8) berechnet sich der Phosphatwert von τ_c nach

$$\log \frac{\tau_c}{5{\cdot}13} = \frac{4 \times 121{\cdot}4}{406}$$

zu $\tau_c = 80{\cdot}6$. Dieser Temperaturkoeffizient für 10° ist experimentell noch nicht gemessen worden, aber nach den bisher gemachten und in den Mitteilungen 5, 6 und 8 niedergelegten Erfahrungen besteht kein Zweifel, daß er sich auch experimentell verifizieren lassen wird.[1]

Endlich berechnet sich aus τ_c und τ_c' die Trijodionbildungswärme U nach

$$\log \frac{\tau_c}{\tau_c'} = \log \frac{80{\cdot}6}{48} = \frac{3U}{406}$$

zu

$$U = 30{\cdot}5. \qquad (28)$$

Aus statischen und kalorimetrischen Messungen (vgl. Mitteilung 7) berechnet sich $U = 37{\cdot}5$, also dieselbe Größenordnung.

---

[1] Die experimentelle Überprüfung soll später und in einem anderen Zusammenhang folgen.

Sonach erscheinen alle Gleichgewichte zwischen den Jodoxydationsstufen Jodid, Trijodid, Jod, unterjodige Säure und Jodat und die zugehörigen Wärmetönungen, welche bisher aus analytischen, elektromotorischen, kalorimetrischen und Leitfähigkeitsmethoden oder aus Verteilungsversuchen bekannt geworden sind, nunmehr auch auf rein kinetischem Wege hergeleitet. Die in Mitteilung 10 niedergelegten Untersuchungen lassen dasselbe Ergebnis auch für das Brom voraussehen.

Zusammenfassung.

Es wurde die Kinetik der Jodatbildung aus Jod neben Trijodion untersucht und das Zeitgesetz der Reaktion $J_2 \rightarrow JO_3'$ ermittelt. Aus letzterem und dem der Reaktion $J_3' \rightarrow JO_3'$ wurden das Trijodiongleichgewicht und die zugehörige Wärmetönung in Übereinstimmung mit den bekannten Werten berechnet.

LIBRARY
FEB 9 1920
UNIV. OF MICH.

Kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

37. Band, 9. Heft

(Ausgegeben am 14. November 1916)

Wien, 1916

Aus der kaiserlich-königlichen Hof- und Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder

k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler

Buchhändler der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

Inhalt

Seite

Herzig J. und **Wenzel F.**, Über Tetra- und Pentamethylorcin. (II. Mitteilung) 549

— und **Wenzel F.**, Versuche zur Hydrolyse von Methyltertiärbutyl- und Dimethyltertiärbutyltriaminobenzol 567

Zehenter J., Über Paraoxytolylsulfon 587

Kornfeld G., Ein Beitrag zur Frage der Überschreitungserscheinungen . 609

Stieger K. H., Zur Kenntnis der Rhodanine, Parabansäuren und verwandter Körper 635

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

Kremann R. und **Grasser G.**, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. VII. Mitteilung. (Mit 7 Textfiguren).

Kremann R. und **Csanyi W.**, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. VIII. Mitteilung. (Mit 1 Textfigur).

Kremann R. und **Schniderschitsch N.**, Versuche über die Löslichkeit von Kohlensäure in Chlorophyllösungen. (Mit 10 Textfiguren.)

Kremann R. und **Grasser G.**, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. IX. Mitteilung. Die vergleichende Bestimmung der Dissoziationsgrade einiger additioneller Verbindungen im Schmelzfluß.

Meyer H. und **Hofmann A.**, Über Pyrokondensationen in der aromatischen Reihe.

Andreasch R., Über substituierte Rhodanine und einige ihrer Aldchydkondensationsprodukte (XIII. Mitteilung).

Eckert A., Über den Verlauf der Kalischmelze ungesättigter hoher Fettsäuren.

Eckert A. und **Pollak R.**, Über Reduktionen mittels Aluminiumpulver in konzentrierter schwefelsaurer Lösung.

Skrabal A., Das Schmelzdiagramm des Systems Dimethyloxalat—Wasser. (Mit 1 Textfigur).

Skrabal A., Zur Kenntnis der Folgereaktionen. Nr. 2. Die Kinetik der Verseifung des Oxalsäuremethylesters.

Skrabal A. und **Gruber J.**, Über einige Alkalidoppelfluoride vierwertiger Elemente.

Über Tetra- und Pentamethylorcin

II. Mitteilung

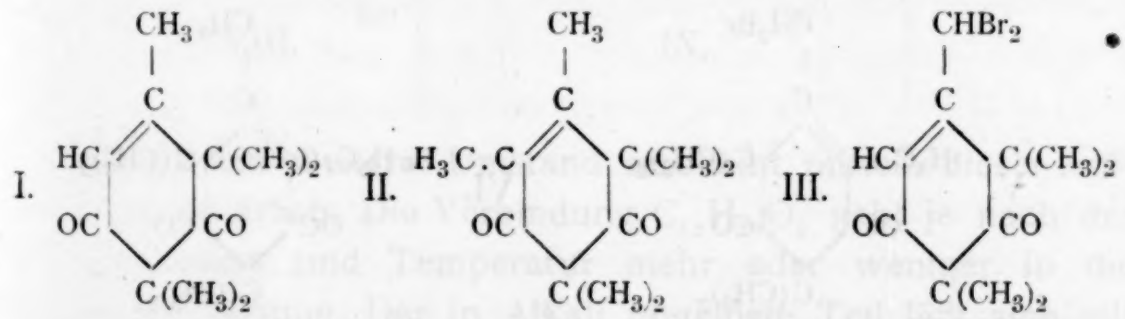
Von

J. Herzig, k. M. K. Akad., und F. Wenzel

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien

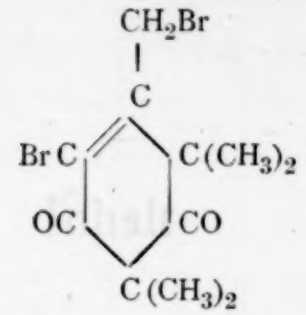
(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1916)

Bei der erschöpfenden Methylierung von Orcin in alkalischer Lösung entstehen Tetramethyl- und Pentamethylorcin.[1] Tetramethylorcin (I) liefert ein Dibromderivat, das Pentamethylorcin (II) ein Monobromprodukt. Bei der Zersetzung des Dibromtetramethylorcins $C_{11}H_{14}O_2Br_2$ mit Kali wurden seinerzeit nahezu äquimolekulare Mengen von Fumarsäure und Diisopropylketon erhalten. Die Deutung dieser Reaktion macht keine besonderen Schwierigkeiten, wenn man sich die nicht geminierte Methylgruppe bromiert denkt (III). Aber auch wenn man die Konfiguration IV annimmt, ist die Bildung der Zersetzungsprodukte ohne Komplikation zu erklären:

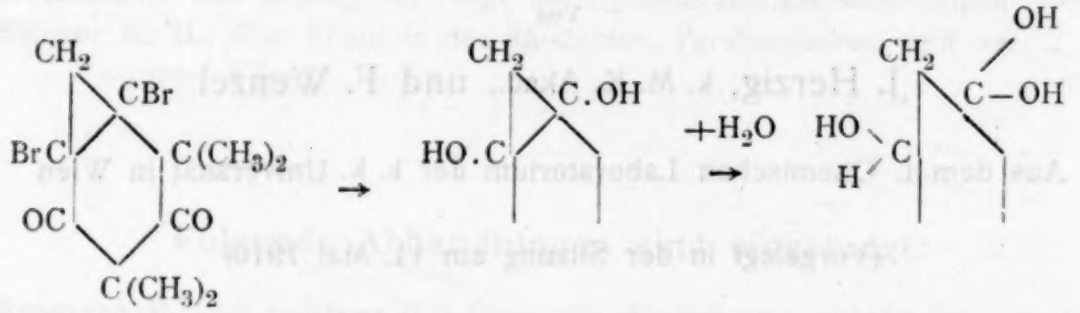


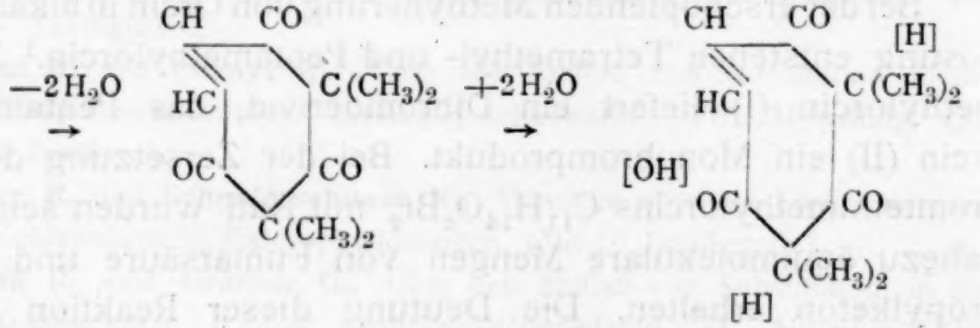
[1] Monatshefte für Chemie, *32*, 461 (1911).

IV.



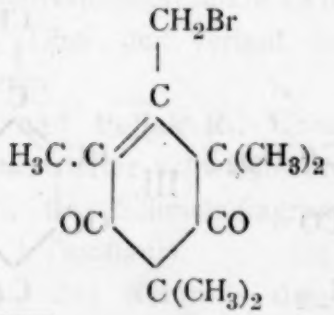
Wir haben aber trotzdem auch eine andere Erklärungsweise in Betracht gezogen, welche das Dibromtetramethylorcin als Abkömmling des Norkarans ansieht und die Zersetzung in folgender Art zu erklären gestattet:



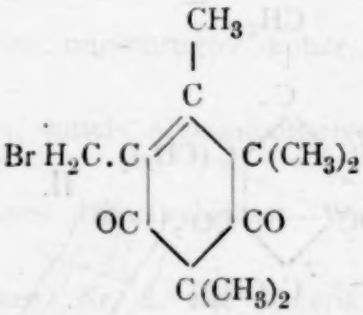


Diese Auffassung wurde deshalb zur Diskussion gestellt, weil beim weiteren Studium des Monobrompentamethylorcins sich Schwierigkeiten[1] ergeben, wenn man es in einem der nicht geminierten Methylgruppen bromiert annimmt (V oder VI).

V.



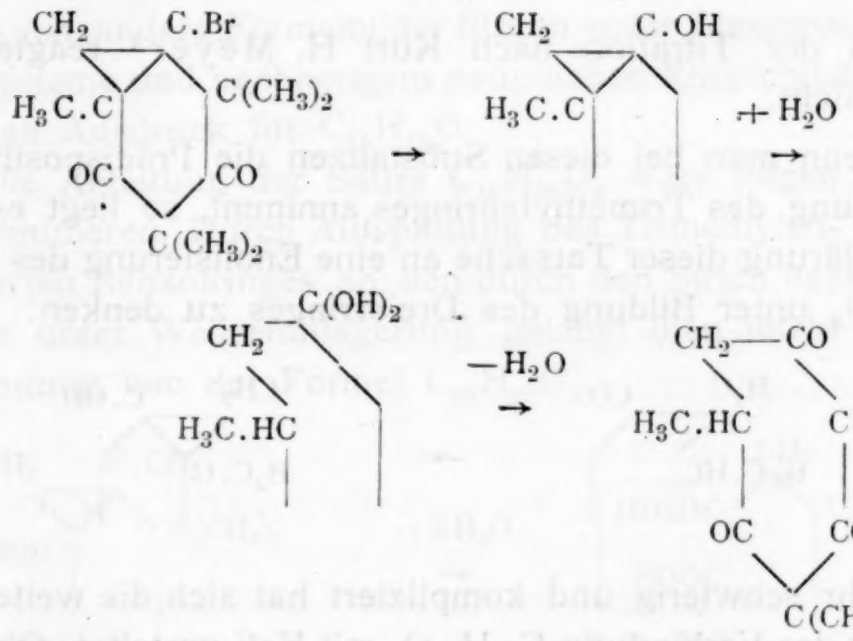
VI.



[1] Den von uns l. c. erwähnten Einwand, die Reduktion betreffend, halten wir für nicht so schwerwiegend.

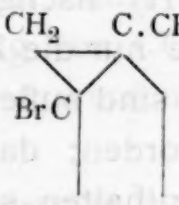
Wie schon in der angeführten Arbeit erwähnt, liefert das Monobrompentamethylorcin ($C_{12}H_{17}O_2Br$) mit Alkali in sehr guter Ausbeute eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_3$. Von diesem Körper haben wir damals vermutet, daß er keine Alkohol- oder Aldehydgruppe enthält, heute können wir dies als sicher bezeichnen. Schema V oder VI können aber nur eine der beiden Gruppen entstehen lassen. Das Monobrompentamethylorcin als Norcaranderivat (VII) aufgefaßt, führt demgegenüber ziemlich glatt unter Aufspaltung des Trimethylenringes zu einer Substanz $C_{12}H_{18}O_3$, welche Ketoncharakter besitzen muß.

VII.

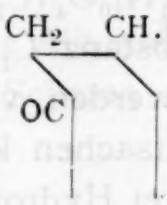


Die stellungsisomere Verbindung VIII würde selbstverständlich IX liefern.

VIII.

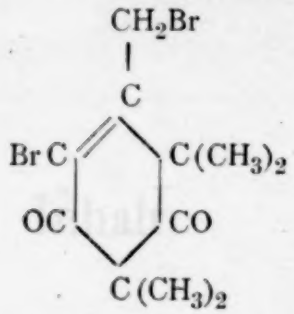


IX.

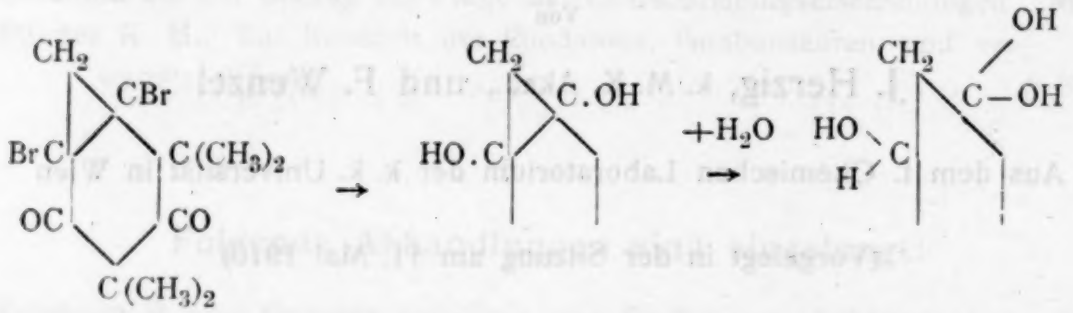


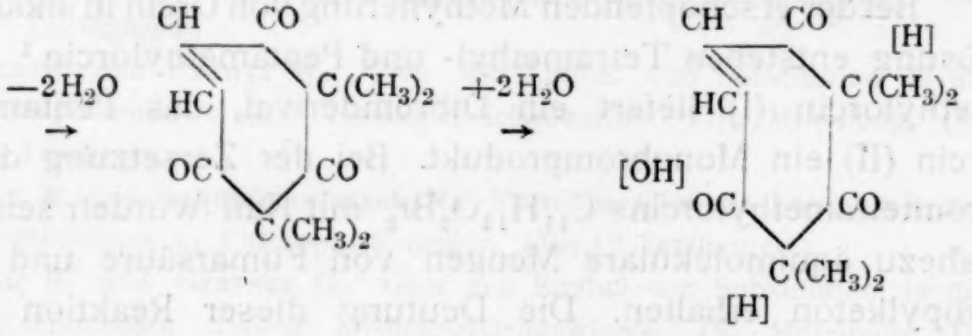
Noch ein weiterer Umstand erscheint mittels dieser Auffassung erklärlich. Die Verbindung $C_{12}H_{18}O_3$ geht je nach der Konzentration und Temperatur mehr oder weniger in die alkalische Lösung. Der in Alkali ungelöste Teil läßt sich mit Äther ausschütteln, andrerseits kann man aber durch Einleiten von Kohlensäure und neuerliches Ausäthern den gelösten

IV.



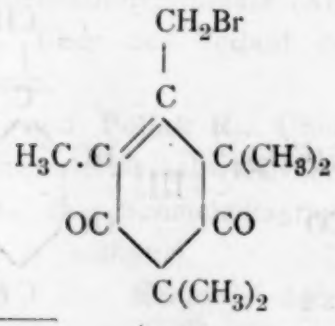
Wir haben aber trotzdem auch eine andere Erklärungsweise in Betracht gezogen, welche das Dibromtetramethylorcin als Abkömmling des Norkarans ansieht und die Zersetzung in folgender Art zu erklären gestattet:



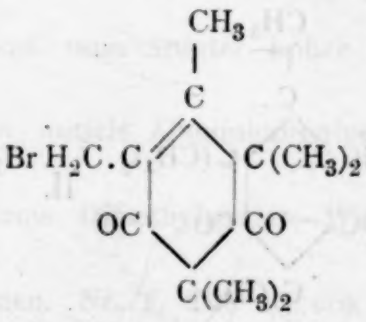


Diese Auffassung wurde deshalb zur Diskussion gestellt, weil beim weiteren Studium des Monobrompentamethylorcins sich Schwierigkeiten[1] ergeben, wenn man es in einem der nicht geminierten Methylgruppen bromiert annimmt (V oder VI).

V.



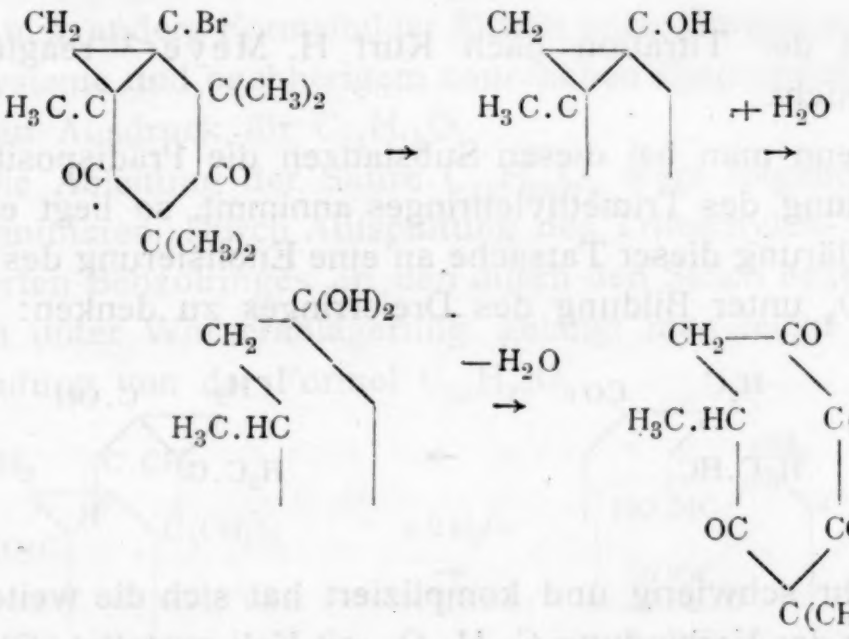
VI.



[1] Den von uns l. c. erwähnten Einwand, die Reduktion betreffend, halten wir für nicht so schwerwiegend.

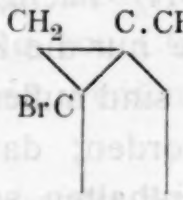
Wie schon in der angeführten Arbeit erwähnt, liefert das Monobrompentamethylorcin ($C_{12}H_{17}O_2Br$) mit Alkali in sehr guter Ausbeute eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_3$. Von diesem Körper haben wir damals vermutet, daß er keine Alkohol- oder Aldehydgruppe enthält, heute können wir dies als sicher bezeichnen. Schema V oder VI können aber nur eine der beiden Gruppen entstehen lassen. Das Monobrompentamethylorcin als Norcaranderivat (VII) aufgefaßt, führt demgegenüber ziemlich glatt unter Aufspaltung des Trimethylenringes zu einer Substanz $C_{12}H_{18}O_3$, welche Ketoncharakter besitzen muß.

VII.

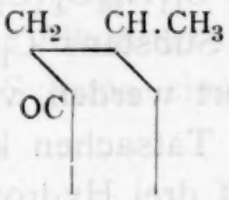


Die stellungsisomere Verbindung VIII würde selbstverständlich IX liefern.

VIII.



IX.



Noch ein weiterer Umstand erscheint mittels dieser Auffassung erklärlich. Die Verbindung $C_{12}H_{18}O_3$ geht je nach der Konzentration und Temperatur mehr oder weniger in die alkalische Lösung. Der in Alkali ungelöste Teil läßt sich mit Äther ausschütteln, andrerseits kann man aber durch Einleiten von Kohlensäure und neuerliches Ausäthern den gelösten

Teil gewinnen, der sich als vollkommen unzersetzt erweist und in Kali zum Teil wieder unlöslich ist. Hier möge ein in dieser Richtung quantitativ ausgeführter Versuch Platz finden. Von 5 *g* Substanz wurden aus der alkalischen Lösung 1·4 *g*, aus der kohlensauren 2·9 *g* wiedergewonnen. Diese Beobachtung ist wiederholt gemacht worden und kann als vollkommen sicher festgestellt gelten. Es scheint demnach, als ob das Keton $C_{12}H_{18}O_3$ teilweise enolisiert worden wäre. Damit würde auch die Bestimmung nach Zerewitinoff übereinstimmen.

Gef. 4·71% OH. Berechnet für $C_{12}H_{18}O_3$ und 1 (OH) 8·09% OH.

Bei der Titration nach Kurt H. Meyer[1] reagiert das Keton nicht.

Wenn man bei diesen Substanzen die Prädisposition für die Bildung des Trimethylenringes annimmt, so liegt es nahe, zur Erklärung dieser Tatsache an eine Enolisierung des Ketons $C_{12}H_{18}O_3$ unter Bildung des Dreierringes zu denken:



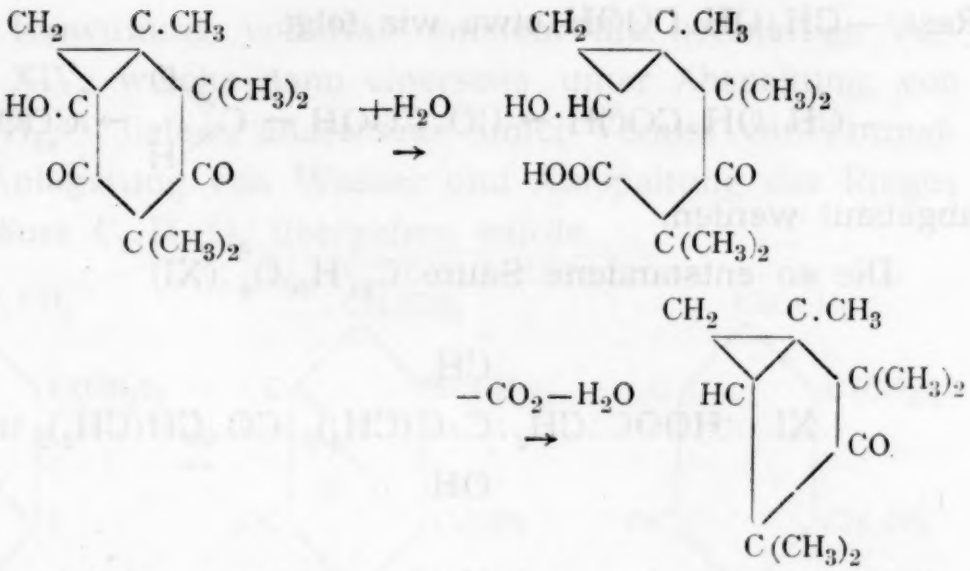
Sehr schwierig und kompliziert hat sich die weitere Zersetzung der Verbindung $C_{12}H_{18}O_3$ mit Kali gestaltet. Ohne hier in Einzelheiten einzugehen, sei nur erwähnt, daß dabei sicher eine Verbindung $C_{11}H_{18}O$ und eine Säure von der Zusammensetzung $C_{11}H_{20}O_4$ ($C_{10}H_{19}O_2$.COOH) nachgewiesen wurden. Von der Substanz $C_{11}H_{18}O$ konnte nur die Zusammensetzung konstatiert werden, von der Säure sind außer der Formel noch folgende Tatsachen konstatiert worden; daß sie nach Zerewitinoff drei Hydroxylgruppen enthalten soll, daß sie keine Jodzahl liefert und daß sie der weiteren Zersetzung durch Kali sehr widersteht.

Geht man von der Enolform X aus, so könnte sich die Bildung der Verbindung $C_{11}H_{18}O$ etwa folgendermaßen gestalten:

---

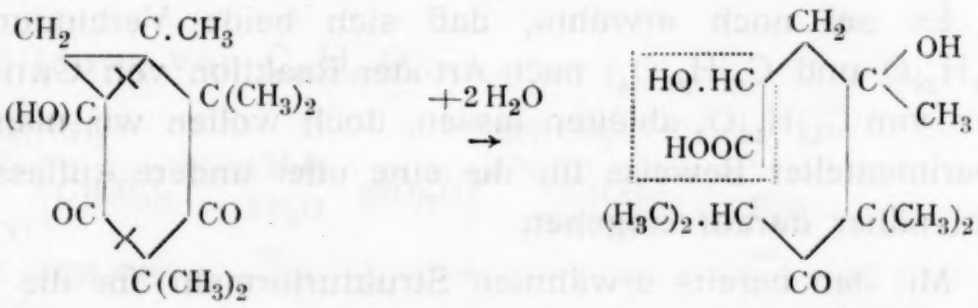
[1] Ann. Chem. Pharm., *380*, 212 (1910).

X.[1]



Auch andere Formelbilder führen unter Sprengung beider Ringsysteme und nachherigem neuerlichen Ringschluß zu dem gleichen Ausdruck für $C_{11}H_{18}O$.

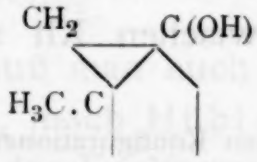
Die Ableitung der Säure $C_{11}H_{20}O_4$ wäre folgendermaßen zu formulieren. Durch Aufspaltung des Trimethylen- und des hydrierten Benzolringes an den durch den Strich bezeichneten Stellen unter Wasseranlagerung gelangt man leicht zu einer Verbindung von der Formel $C_{12}H_{22}O_5$.



Um dann zur Säure $C_{11}H_{20}O_4$ zu kommen, müßte die durch Abspaltung von CO_2 entstehende Alkoholgruppe direkt zu COOH oxydiert werden oder der im Schema eingestrichelte

---

[1] Die stellungsisomere Form



liefert den gleichen Ausdruck für $C_{11}H_{18}O$ und von letzterer Verbindung läßt sich die gleiche Konfiguration für die Säure $C_{11}H_{20}O_4$ ableiten, wie sie im folgenden aus Formel X abgeleitet wurde.

Rest —CH.OH.COOH etwa wie folgt

$$-CH.OH.COOH \rightarrow CO.COOH \rightarrow C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix} \rightarrow COOH$$

abgebaut werden.

Die so entstandene Säure $C_{11}H_{20}O_4$ (XI)

$$\text{XI.}\quad HOOC.CH_2.\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}.C(CH_3)_2.CO.CH(CH_3)_2$$

enthält nun aber nur zwei Hydroxylgruppen und das Resultat der Bestimmung nach Zerewitinoff, welche drei Gruppen ergab, könnte nur durch Enolisierung der Carbonylgruppe erklärt werden, ein Vorgang, der in diesem Falle als nicht sehr wahrscheinlich bezeichnet werden muß. Außerdem müßte mit Rücksicht auf das vorhandene experimentelle Material angenommen werden, daß die Säure $C_{11}H_{20}O_4$ nach Zerewitinoff nur in der Enolform, nach Hübl hingegen nur in der Ketonform reagiert.

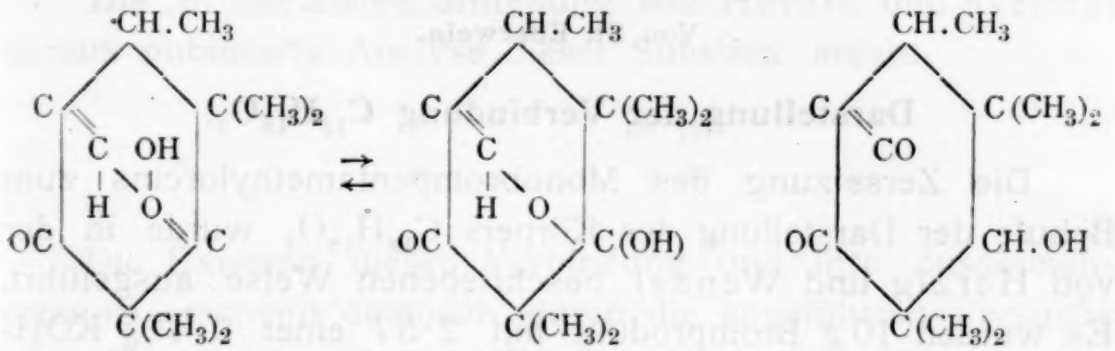
Es sei noch erwähnt, daß sich beide Verbindungen ($C_{11}H_{18}O$ und $C_{11}H_{20}O_4$) nach Art der Reaktion von Cannizzaro von $C_{12}H_{18}O_3$ ableiten lassen, doch wollen wir mangels experimenteller Beweise für die eine oder andere Auffassung nicht näher darauf eingehen.

Mit den bereits erwähnten Strukturformeln für die Verbindung $C_{12}H_{18}O_3$ sind die Möglichkeiten nicht erschöpft. Eine möchten wir noch erwähnen, weil sie die Bildung der beiden Zersetzungsprodukte erklärt und außerdem vom Bromprodukt sich glatt ableiten läßt. Danach wäre $C_{12}H_{18}O_3$ eine Oxoniumverbindung XII, welche in der tautomeren Form XIII in Alkali löslich sein könnte.[1] Wir hätten es also mit einem Gleichgewichtszustand zwischen XII und XIII zu tun. Bei

---

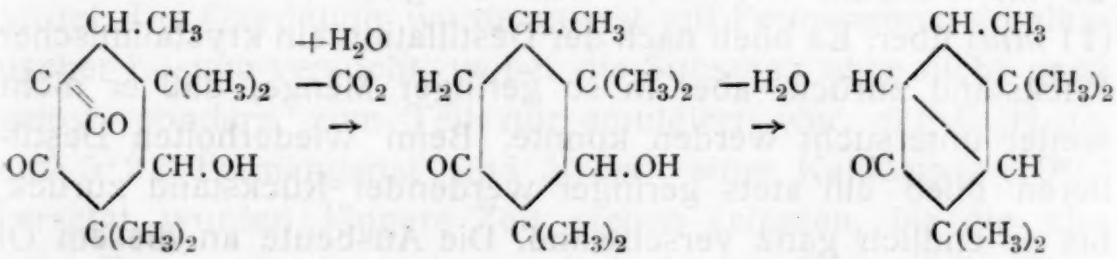
[1] Bezüglich der bei diesen Konfigurationen sehr begünstigten gegenseitigen Beeinflussung der paraständigen Gruppen, beziehungsweise der Pararingbildung siehe Auwers, Pseudophenole (B. *34*, 4256 [1901]). Vgl. weiterhin die Bildung des Cineols.

weiterer Einwirkung von Kali entsteht die ketenartige Verbindung XIV, welche dann einerseits unter Abspaltung von CO_2 $C_{11}H_{18}O$ liefern, andrerseits unter Verlust von Formaldehyd, Anlagerung von Wasser und Aufspaltung des Ringes in die Säure $C_{11}H_{20}O_4$ übergehen würde.

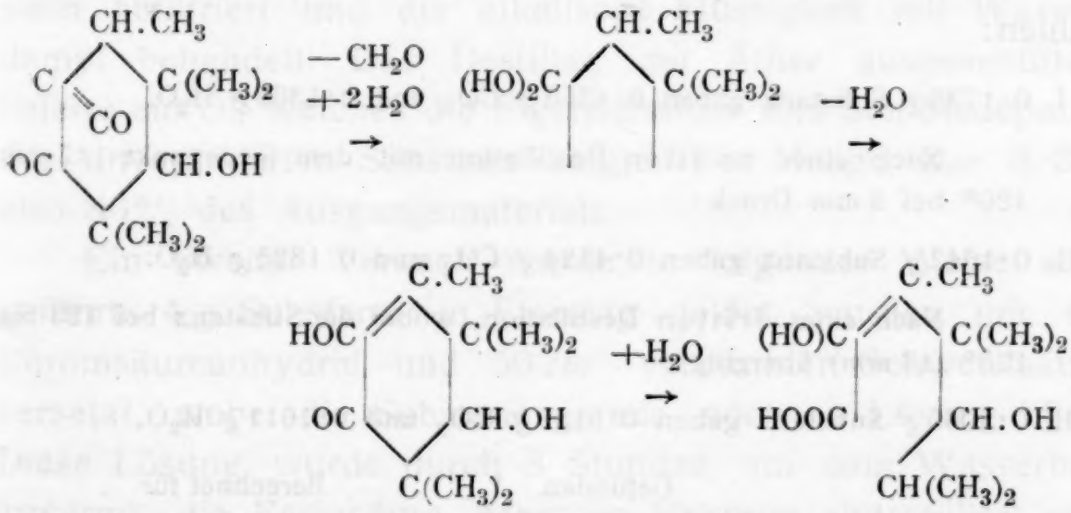


XII. XIII. XIV.

Bildung von $C_{11}H_{18}O$:



Bildung von $C_{11}H_{20}O_4$:



Wie man sieht, muß man auch hier wieder annehmen, daß die Säure $C_{11}H_{20}O_4$ nach Hübl in der Ketonform nach Zerewitinoff aber in der Enolform reagiert.

Die endgültige Entscheidung zwischen diesen und noch anderen Konfigurationen möchten wir auf den Moment ver-

schieben, wo mehr experimentelles Material vorliegen wird. Möglicherweise wird sich die Aufklärung schneller durch einen synthetischen Aufbau der Säure $C_{11}H_{20}O_4$ ergeben.

Experimenteller Teil.

Von **St. Eberwein.**

Darstellung der Verbindung $C_{12}H_{18}O_3$.

Die Zersetzung des Monobrompentamethylorcins zum Behufe der Darstellung des Körpers $C_{12}H_{18}O_3$ wurde in der von Herzig und Wenzel beschriebenen Weise ausgeführt. Es wurden 10 *g* Bromprodukt mit 2·5 *l* einer 0·4% KOH-Lösung 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht, die alkalische Flüssigkeit nach dem Erkalten ausgeäthert und das erhaltene Öl im Vakuum destilliert. Das Öl ging bei 124 bis 125° (11 *mm*) über. Es blieb nach der Destillation ein krystallinischer Rückstand zurück, aber in so geringer Menge, daß er nicht weiter untersucht werden konnte. Beim wiederholten Destillieren blieb ein stets geringer werdender Rückstand zurück, bis er endlich ganz verschwand. Die Ausbeute an diesem Öl war in der Regel 3·2 bis 3·5 *g* aus je 10 *g* Bromprodukt. Das im Vakuum destillierte Öl ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0·1735 *g* Substanz gaben 0·4353 *g* CO_2 und 0·1365 *g* H_2O.

Nach einer zweiten Destillation mit dem Siedepunkt 117 bis 120° bei 8 *mm* Druck:

II. 0·1642 *g* Substanz gaben 0·4124 *g* CO_2 und 0·1325 *g* H_2O.

Nach einer dritten Destillation, wobei die Substanz bei 123 bis 125° (13 *mm*) überging:

III. 0·2065 *g* Substanz gaben 0·5159 *g* CO_2 und 0·1611 *g* H_2O.

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_{18}O_3$
	I	II	III	
C	68·42	68·55	68·13	68·57
H	8·80	9·02	8·66	8·57

Bei verschiedenen weiteren Versuchen konnte die Substanz immer wieder gewonnen und durch den Siedepunkt und die

Elementaranalyse charakterisiert werden. Von diesen Befunden seien noch zwei angeführt:

C	68·45	68·99
H	8·63	8·93

Die in der ersten Mitteilung von Herzig und Wenzel bereits publizierte Analyse dieser Substanz ergab:

C	68·79
H	8·85

Die Existenz dieser Verbindung und ihre Zusammensetzung erscheint demnach durch die angeführten Versuche neuerdings sicher festgestellt. Das Nächstliegende war der Versuch zur Überführung des eventuellen Alkohols oder Aldehyds $C_{12}H_{18}O_3$ in die Säure $C_{12}H_{18}O_4$ durch oxydierende Mittel. Die Oxydation wurde zuerst mit Permanganat in alkalischer Lösung versucht, wobei die Substanz aber nicht ganz gelöst, sondern zum Teil nur emulgiert war. 5 *g* $C_{12}H_{18}O_3$ mit 5·2 *g* Permanganat und 50 *cm*³ einer Kalilösung (10%) versetzt, wurden längere Zeit stehen gelassen, bis die violette Farbe verschwunden war und sich Braunstein abgeschieden hatte. Die entstandene Emulsion wurde vom Braunstein abfiltriert und die alkalische Flüssigkeit mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat, mit Äther ausgeschüttelt, lieferte ein Öl, welches die Eigenschaften und den Siedepunkt der unveränderten Substanz zeigte. Die Menge war 3·3 *g*, also 66% des Ausgangsmaterials.

Ein zweiter Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt. 4 *g* Substanz, in Eisessig gelöst, wurden mit 4 *g* Chromsäureanhydrid und 50 *cm*³ verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei die Substanz gerade noch in Lösung blieb. Diese Lösung wurde durch 8 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, die Essigsäure dann im Vakuum abdestilliert und die zurückbleibende Flüssigkeit nach Zusatz von Kali mit Wasserdampf destilliert. Es gingen 3·2 *g* eines Öles über, welches sich als unveränderte Substanz erwies (80% des Ausgangsproduktes). Obwohl also in beiden Fällen ein großer Überschuß des Oxydationsmittels vorhanden war, sind 66 bis

80% der Substanz unverändert geblieben und nur ein kleiner Teil, offenbar unter starker Zersetzung, oxydiert worden. Dieses Verhalten muß als schwerwiegendes Moment gegen die Alkohol- oder Aldehydnatur der Verbindung angesehen werden.

Die guten Ausbeuten an der unveränderten Substanz $C_{12}H_{18}O_3$ aus einer alkalischen Lösung widersprechen nur scheinbar ihrem in der Einleitung geschilderten Verhalten gegen Kali. Es sei hervorgehoben, daß die dort angeführten Beobachtungen nur für die kalten Lösungen Geltung besitzen, während hier die Verbindung durch Wasserdampf aus der alkalischen Lösung überdestilliert wurde, wobei die hydrolytische Spaltung sehr stark ins Gewicht fällt.

Einwirkung von Kalilauge auf das Keton $C_{12}H_{18}O_3$.

Die Substanz wurde am Rückflußkühler durch 4 Stunden mit einer zehnprozentigen wässerigen Lauge gekocht. Nach dem Erkalten konnte aus der alkalischen Lösung mit Äther das ungelöste Öl entfernt werden (*A*). Beim Einleiten von Kohlensäure in die ausgeätherte Lösung entstand eine Trübung und es wurde nach der vollkommenen Sättigung mit Kohlensäure durch Ausschütteln neuerdings ein Öl (*B*) isoliert. Die Lösung, nunmehr mit Mineralsäuren behandelt, gab an Äther eine Substanz ab, welche nach einiger Zeit zum Teil krystallisierte (*C*).

Die beiden aus alkalischer und mit Kohlensäure behandelter Lösung gewonnenen Öle (*A* und *B*) erwiesen sich nach Siedepunkt und Zusammensetzung als unverändertes Keton $C_{12}H_{18}O_3$ und stellten die Hauptmenge dar. Die Ausbeute war wie folgt. Aus 5 *g* wurden erhalten 1 *g* aus der alkalischen, 2·6 *g* aus der mit Kohlensäure gesättigten und 0·4 *g* aus der mineralsauren Lösung.

Die beiden unveränderten Fraktionen wurden neuerdings der Einwirkung von Kali unterworfen und erst bei der dritten Wiederholung der Operation zeigte der aus alkalischer Lösung ausgeschüttelte Anteil eine namhafte Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes über den für $C_{12}H_{18}O_3$ geforderten Wert. Die Gewinnung des Körpers, welcher den höheren Kohlenstoffgehalt bedingt, gestaltet sich sehr mühsam und kompliziert und die

Ausbeute ist infolgedessen sehr gering. Das aus kohlensaurer Lösung gewonnene Öl war auch bei wiederholter Einwirkung von Alkali immer der Zusammensetzung und dem Siedepunkte nach unverändertes Keton $C_{12}H_{18}O_3$.

Selbst nach einer fünf- bis sechsfachen Wiederholung der Einwirkung von Kali ist das in Alkali unlösliche Öl noch immer keine einheitliche Verbindung, aber es lassen sich durch fraktionierte Destillation zwei Bestandteile isolieren, und zwar das unveränderte Keton $C_{12}H_{18}O_3$ und eine tiefer siedende Substanz, welche, durch wiederholte Destillation gereinigt, bei 102 bis 103° (15 *mm*) überging. Analysen dieser Substanz von zwei verschiedenen Darstellungen zeigten, daß es sich hier nur um einen Körper von der Formel $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{11}H_{18}O$ handeln kann. Die für diese beiden Ausdrücke geforderten Werte sind folgende:

	C	H
$C_{10}H_{16}O$.....	78·95	10·53
$C_{11}H_{18}O$.....	79·52	10·85

Wie man sieht, sind die Differenzen sehr gering, was um so mehr ins Gewicht fällt, als die Substanz außerdem wegen ihrer Flüchtigkeit leicht kleine Fehler bei der Analyse liefert. Die gefundenen Werte lagen immer in der Nähe der für $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{11}H_{18}O$ geforderten. Der höchste Wert wurde nach Pregl gefunden:

6·110 *mg* Substanz gaben 17·72 *mg* CO_2 und 5·89 *mg* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{18}O$
C	79·09	79·52
H	10·79	10·85

Daß die Formel $C_{11}H_{18}O$ wahrscheinlicher ist, beweist eine Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn,[1] welche nahezu den theoretisch geforderten Wert ergab.

22·4 *mg* Substanz gaben in Anilin eine Druckerhöhung von 146 *mm* (Konstante 1060).

[1] Monatshefte für Chemie, *29*, 505, 909 (1899); *21*, 599 (1900).

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{18}O$
Molekulargewicht ...	162·6	166

Eine zweite Bestimmung mit einer Substanz von einer neuen Darstellung lieferte ein noch besser mit dem Ausdruck $C_{11}H_{18}O$ übereinstimmendes Resultat.

15·7 *mg* Substanz gaben in Anilin eine Druckerhöhung von 101 *mm*.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{18}O$
Molekulargewicht ...	164·7	166·0

Gerade diese Substanz hat aber bei der Elementaranalyse eine kleinere Zahl für den Kohlenstoffgehalt (78·87%) ergeben. Wir können daher mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit die geringen Differenzen im Kohlenstoffgehalt als durch Versuchsfehler bedingt annehmen und der Verbindung die Formel $C_{11}H_{18}O$ zuerteilen. Wir hoffen, in Zukunft noch weitere Stützen für diese Formel beibringen zu können. Sicher nachgewiesen ist aber, daß ein Körper vom Typus $C_nH_{2n-4}O$ vorliegt, weil die Differenzen im Wasserstoffgehalt ziemlich bedeutend sind. So verlangen:

$C_{11}H_{20}O$ 11·90% H, $C_{11}H_{18}O$ 10·85% H, $C_{11}H_{16}O$ 9·75% H.

Eine Addition von Brom in Tetrachlorkohlenstofflösung war nicht nachweisbar. Die Bestimmung der Jodzahl nach Hübl ergab ein negatives Resultat. Der Mindergehalt an Wasserstoff ist also jedenfalls nicht auf aliphatische doppelte Bindungen zurückzuführen.

Die bei den vielen wiederholten Zersetzungen aus den mineralsauren Lösungen erhaltenen ätherischen Extrakte (*C*) hinterließen, wie schon erwähnt, nach dem Abdunsten des Äthers einen Sirup, der zum Teil krystallisierte. Als Lösungsmittel erwies sich Benzol als am besten geeignet und nach öfterem Umkrystallisieren wurde der Körper auf den konstanten Schmelzpunkt 133 bis 135° gebracht.

Die Analysen der im Vakuum getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

I. 8·21 *mg* Substanz gaben 18·40 *mg* CO_2 und 6·90 *mg* H_2O.
II. 6·13 *mg* Substanz gaben 13·78 *mg* CO_2 und 5·09 *mg* H_2O.

Bei einer zweiten Serie von Zersetzungen zeigte der Körper nach dem Umkrystallisieren denselben Schmelzpunkt und die Analyse ergab folgende Daten:

III. 0·1780 *g* Substanz gaben 0·3990 *g* CO_2 und 0·1503 *g* H_2O.

	Gefunden			Berechnet für $C_{11}H_{20}O_4$
	I	II	III	
C	61·13	61·31	61·12	61·20
H	9·50	9·25	9·39	9·25

0·4 *g* der gereinigten Substanz wurden mit Diazomethan behandelt, das Reaktionsprodukt war flüssig und eine Methoxylbestimmung der im Vakuum getrockneten Substanz lieferte folgende Werte:

I. 0·1317 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·1327 *g* AgJ.

Bei einer zweiten Darstellung der Verbindung erstarrte die ganze Masse, wurde aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert und zeigte einen konstanten Schmelzpunkt von 38 bis 40°. Die Methoxylbestimmung lieferte folgende Daten:

II. 0·1920 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·1951 *g* AgJ.

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{19}O_3(OCH_3)$
	I	II	
OCH_3	13·30	13·41	13·48

Der Methyläther konnte mit alkoholischem Kali glatt verseift und die entstandene Substanz durch ihre Eigenschaften, ihren Schmelz- und Mischschmelzpunkt als mit dem Ausgangsmaterial identisch charakterisiert werden. Wir können daher mit einiger Berechtigung dieses Methyloderivat als den Ester einer Säure ansprechen.

Bei einem Versuch, die Säure durch längeres Kochen mit 10%iger wässeriger Kalilauge weiter zu spalten, wurde dieselbe quantitativ wiedergewonnen und der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsprodukt zeigte keine Depression. Auch gegen die Einwirkung von Perhydrol erwies sich die Säure

vollkommen resistent. Die Substanz wurde mit richtigem Schmelz- und Mischschmelzpunkt wiedergewonnen.

Die Bestimmung nach Zerewitinoff lieferte bei der Säure folgende Daten:

0·1030 *g* Substanz gaben 36·4 *cm*³ CH_4 bei 747 *mm* und 17·5° C.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{17}O(OH)_3$
(OH).....	24·42	23·61
	= 3·10 OH	

Eine Färbung mit Eisenchlorid war nicht zu konstatieren. Der Versuch zur Bestimmung der Jodzahl nach Hübl ergab beim Ester ein negatives Resultat.

Es ist weiterhin die Acetylierung des Methylesters der Säure $C_{11}H_{20}O_4$ versucht worden, und zwar mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Das Reaktionsprodukt, in Wasser gegossen, lieferte ein Öl, welches in Äther aufgenommen und mit Bicarbonat von der Essigsäure befreit wurde. Der Äther hinterließ einen Sirup, der nicht krystallisieren wollte. Daß der Ester acetyliert wurde, war schon aus dem Umstande zu ersehen, daß der Sirup auch dann nicht krystallisiert erhalten werden konnte, als der krystallisierte Methylester eingeimpft wurde. Die Methoxyl- und Acetylbestimmung in der vakuumtrockenen Substanz ergaben Werte, welche auf ein Gemisch eines Mono- und Diacetylderivates hindeuten:

I. 0·258 *g* Substanz neutralisierten nach Wenzel 13·50 *cm*³ KOH (Titre 0·005586).

II. 0·305 *g* Substanz neutralisierten nach Wenzel 15·55 *cm*³ KOH (Titre 0·005586).

III. 0·1874 *g* Substanz gaben nach Zeisel 0·1509 *g* AgJ.

	Gefunden			Berechnet für $C_{11}H_{18}O_2(OCH_3)(OC_2H_3O)$
	I	II	III	
C_2H_3O	22·44	21·86	—	16·36
OCH_3	—	—	10·68	11·78
				Berechnet für $C_{11}H_{17}O(OCH_3)(OC_2H_3O)_2$
C_2H_3O				28·19
OCH_3				10·16

Es sei hier hervorgehoben, daß das oben beschriebene Verhalten sehr bemerkenswert und bis zu einem gewissen Grade mit beiden in der Einleitung für die Säure $C_{11}H_{20}O_4$ diskutierten Formeln vereinbar ist. Mit Diazomethan reagiert nur die Carboxylgruppe, nach Zerewitinoff aber ist die Säure vollkommen enolisiert, daher die drei Hydroxylgruppen. Das Resultat der Acetylierung des Methylesters könnte man mit einer nur teilweisen Enolisierung der Carbonylgruppe erklären, aber diese Vorstellung macht einige Schwierigkeiten. Da nun andrerseits das Reaktionsprodukt eine sirupöse Verbindung war, welche nicht gereinigt werden konnte, scheint es uns angezeigt, vor der Wiederholung dieses Versuches und sicherer Festlegung der Befunde die Acetylverbindung vorläufig bei der Diskussion auszuschalten.

Mit den oben beschriebenen Verbindungen ist die Zahl der bei der Zersetzung des Ketons $C_{12}H_{18}O_3$ gebildeten Stoffe noch lange nicht erschöpft und es muß die weitere Untersuchung der bereits erwähnten Verbindungen und der anderen Reaktionsprodukte noch vorbehalten bleiben. Vielleicht ergeben sich noch andere stärkere Stützen für die Bestimmung der Konstitution der Bromderivate des Tetra- und Pentamethylorcins und ihrer Spaltprodukte.

Reduktion der Bromderivate.

Bei der Reduktion des Dibromtetramethylorcins mit Zink und Essigsäure habe ich einen Körper erhalten, der sich durch Analyse, Schmelz- und Mischschmelzpunkt als Tetramethylorcin erwies. Neben Tetramethylorcin ist aber immer ein Öl zu beobachten gewesen, das nicht krystallisieren wollte und es lag sehr nahe, in diesem Öl das Dihydroderivat zu vermuten. Beim weiteren Studium der Reduktion hat es sich gezeigt, daß durch wiederholte Einwirkung von Zink und Essigsäure das Reaktionsprodukt die Krystallisationsfähigkeit vollkommen verliert, so daß in der Kältemischung (Kochsalz—Eis) keine Krystalle zu erhalten sind, auch nicht nach dem Einimpfen von Krystallen des Tetramethylorcins. Bei der Analyse lieferte die Substanz trotzdem die für das Tetramethylorcin geforderten Werte und es war namentlich kein nennens-

wertes Plus an Wasserstoff zu verzeichnen. Auch beim Siedepunkt war keine namhafte Differenz gegen den des Tetramethylorcins zu bemerken.

Genau dieselben Beobachtungen konnte ich am Monobrompentamethylorcin machen. Wieder war bei kurzer Einwirkung ein Produkt erhalten, welches in der Kältemischung zum Teil erstarrte. Die Krystalle erwiesen sich als unverändertes Pentamethylorcin. Bei wiederholter Einwirkung trat gar keine Krystallisation in der Kältemischung auf, auch nicht beim Einimpfen von Pentamethylorcin. Im Siedepunkt und in der Zusammensetzung war aber keine bemerkenswerte Differenz zu konstatieren.

Die bei der Analyse nach Pregl erhaltenen Resultate mögen hier angeführt werden.

I. 4·990 *mg* Substanz gaben 13·55 *mg* CO_2 und 4·19 *mg* H_2O.
II. 3·325 *mg* Substanz gaben 9·03 *mg* CO_2 und 2·83 *mg* H_2O.

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_{12}H_{18}O_2$	$C_{12}H_{20}O_2$
C	74·06	74·07	74·23	73·47
H	9·40	9·53	9·28	10·20

Es sei außerdem erwähnt, daß ich aus dem nicht mehr krystallisierenden Öl das Monobrompentamethylorcin mit allen seinen Eigenschaften erhalten konnte.

Die oben beschriebene Umwandlung habe ich auch beim Pentamethylorcin selbst konstatiert. Reines Pentamethylorcin, längere Zeit mit Zink und Essigsäure behandelt, verliert die Eigenschaft, in der Kältemischung zu erstarren und bei +8° zu schmelzen, vollständig. Durch einen eigenen Versuch konnte ich mich überzeugen, daß die Umwandlung mit Eisessig allein auch bei längerem Kochen nicht hervorgerufen werden kann.

Das mit Zink und Essigsäure behandelte Pentamethylorcin zeigte nach mehr als einjährigem Stehen dieselben Eigenschaften, während reines Pentamethylorcin die Fähigkeit, in der Kältemischung zu erstarren, auch nach 3 Jahren, so weit reicht die bisherige Beobachtung, nicht verliert.

Das analog behandelte Tetramethylorcin hingegen hat im vorigen Winter nach einjährigem Stehen spontan in sehr geringer Menge zu krystallisieren begonnen. Die abgegossene Flüssigkeit blieb dann wieder längere Zeit klar. Die Krystalle erwiesen sich durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt (58 bis 60°) als reines Tetramelhylorcin.

Es sei betont, daß reines Tetramethylorcin, die Erfahrung reicht hier bis auf 4 Jahre zurück, beim Stehen vollkommen intakt bleibt und der Schmelzpunkt keine wesentliche Änderung zeigt.

So sicher nun aber die Tatsachen sind, so schwierig ist die Erklärung, zumal nur minimale Verunreinigungen genügen, um große Unterschiede im physikalischen Verhalten der Substanzen auszulösen. Sollte sich übrigens die für die Bromderivate diskutierte Auffassung als Abkömmlinge des Norcarans durch weitere Beobachtungen in der Folge stützen lassen, so wäre es vielleicht nicht zu gewagt, schon beim Tetra- und Pentamethylorcin selbst die Möglichkeit einer Umwandlung unter Ringbildung anzunehmen.

Versuche zur Hydrolyse von Methyltertiärbutyl- und Dimethyltertiärbutyltriaminobenzol

Von

J. Herzig, k. M. K. Akad., und F. Wenzel

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Mai 1916)

Die Rolle des 2.4.6-Trinitro-3-tert.-Butyl-1-Methylbenzols als künstlicher Moschus in der Chemie der Riechstoffe ließ es wünschenswert erscheinen, durch Reduktion und Hydrolyse dieses Stoffes das entsprechende Phloroglucin darzustellen und genauer zu studieren.

Die Darstellung des Aminoderivates in Form des Chlorhydrates begegnet keinen Schwierigkeiten, aber die Hydrolyse desselben zeigte, daß dabei die tertiäre Butylgruppe vollkommen abgespalten wird und gewöhnliches Methylphloroglucin entsteht. Bei der Identifizierung des letzteren konnte eine interessante Dimorphie des Acetylproduktes desselben beobachtet werden. Bei der ersten Darstellung wurde ein Produkt erhalten vom Schmelzpunkt 54 bis 56 (Weidel[1] 52°). Diese Verbindung ging bei einer mißglückten Analyse verloren und seither trat immer nur eine Verbindung auf, welche bei 76° schmolz. Aber auch ein nach Weidel aus Trinitrotoluol erhaltenes Methylphloroglucin gab jetzt ein Acetylderivat vom Schmelzpunkt 76°. An der Identität beider Körper ist

[1] Monatshefte für Chemie, *19*, 223 (1898).

also nicht zu zweifeln und die Darstellung des Acetylproduktes vom Schmelzpunkt 52° dürfte wohl nach einiger Zeit, vielleicht in einem anderen Laboratorium, wieder gelingen.

Bemerkenswert ist noch die eine Beobachtung, daß bei der Acetylierung des Chlorhydrates des 2.4.6-Triamino-3-tert.-Butyl-1-Methylbenzols eine Aminogruppe gegen den Acetylrest ausgetauscht wird, ein Vorgang, der nicht ohne Analogie dasteht. Bei den Versuchen mit dem 2.4.6-Trinitro-tert.-Butylxylol zeigte es sich, daß auch hier bei der Hydrolyse die tertiäre Butylgruppe abgespalten wurde, so daß als Endprodukt das Dimethylphloroglucin auftrat. Es konnten aber bei dieser Gelegenheit noch einige andere Beobachtungen gemacht werden.

Die Abspaltung der Tertiärbutylgruppe geht bisweilen schon bei der Reduktion vor sich. Das Chlorhydrat des Triamino-tert.-Butylxylols ist daher nicht so leicht rein zu erhalten. Von der Abspaltung der tertiären Butylgruppe abgesehen, werden aber auch die Aminogruppen infolge partieller Hydrolyse durch die Hydroxylgruppe ersetzt. Aus dem rohen Reduktionsprodukt konnten drei Verbindungen isoliert werden, nämlich: die Chlorhydrate des Triamino-tert.-Butylxylols, Triaminoxylols und Diaminooxyxylols. Die Mengenverhältnisse der erhaltenen Chlorhydrate waren verschieden und trotz vieler Versuche ist es nicht gelungen, die Reduktion so zu leiten, daß ein bestimmtes Resultat immer mit Sicherheit hätte erzielt werden können. Den Eintritt einer partiellen Hydrolyse schon bei der Reduktion hat auch Weisweiller[1]) beim Trinitroäthylbenzol beobachtet.

Bei der weiteren Charakterisierung des Triaminoxylols und des Diaminooxyxylols ergab sich die Tatsache, daß bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid allein ein Hexa- beziehungsweise Pentaacetylderivat entstand. Es sind also die Aminogruppen als vollkommen acetyliert zu betrachten.

Wie ein direkter Versuch zeigte, liefert auch ganz reines Triamino-tert.-Butylxylol bei der Hydrolyse Dimethylphloroglucin.

---

[1] Monatshefte für Chemie *21*, 39 (1900).

Über die Form, in welcher sich die tertiäre Butylgruppe bei der Hydrolyse abspaltet, gaben unsere Versuche keinen ganz sicheren Aufschluß. Die Abspaltung eines Butylens konnte nicht nachgewiesen werden und so ist es denn nicht unwahrscheinlich, daß sich das Trimethylkarbinol bildet. Beim Benzoylieren des Destillates nach der Hydrolyse konnte in der Tat eine sehr geringe Menge eines Öles erhalten werden, welches den Geruch der Benzoesäureester besaß. Für eine weitere Identifizierung war die Menge zu gering.

Die Abspaltbarkeit der Alkylgruppen scheint jedenfalls sehr stark von der Größe und Verzweigung derselben abhängig zu sein. Bei der Darstellung des Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl- und Aethylphloroglucins sind seinerzeit keine Anzeichen für die Anwesenheit von Phloroglucin beobachtet worden und auch in den jetzt untersuchten Fällen haben die Methylgruppen sich als vollkommen resistent erwiesen. Jedenfalls werden sich auf dem Wege der Hydrolyse Phloroglucine mit großen, namentlich verzweigten Alkylresten kaum darstellen lassen.

Auch durch Alkylierung des Phloroglucins mittels Kali und Jodalkylen wird man diese Substanzen wahrscheinlich nicht erhalten können, da wieder ein ähnliches Verhältnis obwaltet. Nach Kaufler[1] nimmt die Fähigkeit der Bildung von Pseudoäther mit der Größe und Verzweigung des Alkyls bedeutend ab und es ist nicht unmöglich, daß z. B. beim Tertiärbutylrest überhaupt nur noch echte Äther des Phloroglucins entstehen.

I. Über das 2.4.6-Trinitro-3-tert.-Butyl-1-Methylbenzol von E. Taigner.

Reduktion der Nitroverbindung.

Als Ausgangsmaterial diente das von der »Fabrique de produits chimiques de Thann et de Mulhouse« bezogene Trinitrobutyltoluol. Es lag in der Form von gelblichweißen, oft ziemlich derben Krystallen vor, die einen Schmelzpunkt von 72 bis 80°

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 993 (1900).

also nicht zu zweifeln und die Darstellung des Acetylproduktes vom Schmelzpunkt 52° dürfte wohl nach einiger Zeit, vielleicht in einem anderen Laboratorium, wieder gelingen.

Bemerkenswert ist noch die eine Beobachtung, daß bei der Acetylierung des Chlorhydrates des 2.4.6-Triamino-3-tert.-Butyl-1-Methylbenzols eine Aminogruppe gegen den Acetylrest ausgetauscht wird, ein Vorgang, der nicht ohne Analogie dasteht. Bei den Versuchen mit dem 2.4.6-Trinitro-tert.-Butylxylol zeigte es sich, daß auch hier bei der Hydrolyse die tertiäre Butylgruppe abgespalten wurde, so daß als Endprodukt das Dimethylphloroglucin auftrat. Es konnten aber bei dieser Gelegenheit noch einige andere Beobachtungen gemacht werden.

Die Abspaltung der Tertiärbutylgruppe geht bisweilen schon bei der Reduktion vor sich. Das Chlorhydrat des Triamino-tert.-Butylxylols ist daher nicht so leicht rein zu erhalten. Von der Abspaltung der tertiären Butylgruppe abgesehen, werden aber auch die Aminogruppen infolge partieller Hydrolyse durch die Hydroxylgruppe ersetzt. Aus dem rohen Reduktionsprodukt konnten drei Verbindungen isoliert werden, nämlich: die Chlorhydrate des Triamino-tert.-Butylxylols, Triaminoxylols und Diaminooxyxylols. Die Mengenverhältnisse der erhaltenen Chlorhydrate waren verschieden und trotz vieler Versuche ist es nicht gelungen, die Reduktion so zu leiten, daß ein bestimmtes Resultat immer mit Sicherheit hätte erzielt werden können. Den Eintritt einer partiellen Hydrolyse schon bei der Reduktion hat auch Weisweiller[1]) beim Trinitroäthylbenzol beobachtet.

Bei der weiteren Charakterisierung des Triaminoxylols und des Diaminooxyxylols ergab sich die Tatsache, daß bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid allein ein Hexa- beziehungsweise Pentaacetylderivat entstand. Es sind also die Aminogruppen als vollkommen acetyliert zu betrachten.

Wie ein direkter Versuch zeigte, liefert auch ganz reines Triamino-tert.-Butylxylol bei der Hydrolyse Dimethylphloroglucin.

---

[1] Monatshefte für Chemie *21*, 39 (1900).

Über die Form, in welcher sich die tertiäre Butylgruppe bei der Hydrolyse abspaltet, gaben unsere Versuche keinen ganz sicheren Aufschluß. Die Abspaltung eines Butylens konnte nicht nachgewiesen werden und so ist es denn nicht unwahrscheinlich, daß sich das Trimethylkarbinol bildet. Beim Benzoylieren des Destillates nach der Hydrolyse konnte in der Tat eine sehr geringe Menge eines Öles erhalten werden, welches den Geruch der Benzoesäureester besaß. Für eine weitere Identifizierung war die Menge zu gering.

Die Abspaltbarkeit der Alkylgruppen scheint jedenfalls sehr stark von der Größe und Verzweigung derselben abhängig zu sein. Bei der Darstellung des Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl- und Aethylphloroglucins sind seinerzeit keine Anzeichen für die Anwesenheit von Phloroglucin beobachtet worden und auch in den jetzt untersuchten Fällen haben die Methylgruppen sich als vollkommen resistent erwiesen. Jedenfalls werden sich auf dem Wege der Hydrolyse Phloroglucine mit großen, namentlich verzweigten Alkylresten kaum darstellen lassen.

Auch durch Alkylierung des Phloroglucins mittels Kali und Jodalkylen wird man diese Substanzen wahrscheinlich nicht erhalten können, da wieder ein ähnliches Verhältnis obwaltet. Nach Kaufler[1] nimmt die Fähigkeit der Bildung von Pseudoäther mit der Größe und Verzweigung des Alkyls bedeutend ab und es ist nicht unmöglich, daß z. B. beim Tertiärbutylrest überhaupt nur noch echte Äther des Phloroglucins entstehen.

I. Über das 2.4.6-Trinitro-3-tert.-Butyl-1-Methylbenzol von E. Taigner.

Reduktion der Nitroverbindung.

Als Ausgangsmaterial diente das von der »Fabrique de produits chimiques de Thann et de Mulhouse« bezogene Trinitrobutyltoluol. Es lag in der Form von gelblichweißen, oft ziemlich derben Krystallen vor, die einen Schmelzpunkt von 72 bis 80°

[1] Monatshefte für Chemie, *21*, 993 (1900).

zeigten. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol konnte leicht der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt (96 bis 97°) erreicht werden.

30 *g* der gereinigten Substanz wurden mit 300 cm^3 Salzsäure (konz.) gut durchgeschüttelt und unter Zugabe von 150 *g* Zinnspähnen reduziert. Es ist besser beim Beginn schwach zu erwärmen, bis eine kräftige Wasserstoffentwicklung einsetzt, und hierauf unter fortwährendem guten Durchschütteln die Reaktion zu Ende zu führen, was in 3 bis 4 Stunden der Fall war. Die gelb bis rot gefärbte Lösung wurde erkalten gelassen, über Glaswolle filtriert und zur Verjagung der überschüssigen Salzsäure auf dem Wasserbade eingeengt. Versuche, ein Doppelsalz des gebildeten Chlorhydrats mit Zinnchlorür zu erhalten, ergaben ein negatives Resultat. Die Lösung wurde mit 1·5 bis 2 *l* Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nach dem Ausfällen wurde vom Schwefelzinn abfiltriert und die wasserhelle Lösung im Vakuum unter Durchleiten von Kohlendioxyd eingedampft. Dabei erwies es sich zur Vermeidung von Verfärbungen als praktisch, nur ebensoviel zu filtrieren, als gerade zur Füllung des Apparates notwendig war. Bei genügender Konzentration schieden sich aus der fast farblosen Lauge weiße Krystallmassen aus. Nach dem vollständigen Abdestillieren des Wassers wurde erkalten gelassen, die Schale mit Kohlendioxyd gefüllt, die herausgeschabte Krystallmasse im Vakuum über Ätzkali getrocknet (75 % Ausbeute). Zur Analyse wurde ein Teil salzsaures Amin in möglichst wenig Wasser gelöst, filtriert und in das grünlich gefärbte Filtrat unter guter Eiskühlung Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Nach kurzer Zeit schieden sich glitzernde Nadeln aus, die nach einer Stunde zu einem dichten Krystallbrei erstarrt waren. Sie wurden über grober Leinwand filtriert, mit konzentrierter Salzsäure gewaschen, rasch auf Tonplatten gestrichen und im Vakuum über Ätzkali und Schwefelsäure zur Konstanz gebracht. Die Analysen ergaben folgende Daten:

I. 0·1772 *g* Substanz ergaben 0·2497 *g* AgCl (Carius)

II. 0·1442 *g* » » 16·3 cm^3 N ($t = 14°$, $B = 761$ *mm*).

	I.	II.	Berechnet für $C_6H(C_4H_9)(CH_3)(NH_2.HCl)_3$
Cl.....	34·86	—	35·15
N.....	—	13·47	13·89

Die Substanz verfärbt sich besonders in feuchtem Zustand rasch an der Luft. Mit Eisenchlorid in wässriger Lösung gibt sie eine tiefrote Farbreaktion.

Acetylierung des Chlorhydrats.

4·5 *g* nicht weiter gereinigtes Triaminoprodukt wurden mit 60 *g* Essigsäureanhydrid übergossen und auf dem Wasserbad unter häufigem Umschütteln so lange erwärmt, bis alles gelöst war (5 bis 6 Stunden). Die rotgelbe Lösung wurde durch Abdestillieren im Vakuum vom überschüssigen Anhydrid befreit. Schon während des Einengens schieden sich kleine sandige Krystalle aus, die nach dem Erkalten die Kolbenwände ganz bedeckten. Mit wenig Essigäther ließen sich die anhaftenden Schmieren leicht entfernen. Die Laugen gaben beim Eindampfen auf dem Wasserbad und Zersetzen des Anhydrids mit Wasser noch weitere Mengen des Körpers. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 256 bis 263°. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Essigsäure erhielt ich schließlich eine Substanz vom Schmelzpunkt 268 bis 270° (im $KHSO_4$-Bad), daneben eine kleine Fraktion von Nadeln, die gegen 290° unscharf schmolz. Das Acetylprodukt krystallisiert in kleinen, farblosen, glänzenden Körnern, die prismatischen Habitus zeigen. Unlöslich in Wasser, wenig in Äther, Essigäther, Alkohol, löslich in Eisessig. Die Analysen zeigten, daß eine Aminogruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht worden war. Damit stimmt auch die bei der Acetylierung beobachtete Bildung von Acetamid überein, welches sich durch den Geruch kenntlich macht.

I. 0·1461 *g* Substanz ergaben 0·3431 *g* CO_2 und 0·0986 *g* H_2O.

II. 0·1674 *g* Substanz ergaben 12·5 cm^3 N ($t = 15°$, $B = 736$ *mm*)

III. 0·3379 *g* Substanz neutralisierten nach Wenzel 30·6 cm^3 KOH (Titre 0·00549 KOH).

	I.	II.	III.	Berechnet für $C_6H.C_4H_9.CH_3(NHAc)_2(OAc)$
C	64·05	—	—	63·71
H	7·55	—	—	7·55
N	—	8·57	—	8·75
Ac[1]	—	—	38·17	40·29

Über einen gleichen Fall, wo bei der Acetylierung ein derartiger Austausch stattfand, berichten Weidel und Wenzel beim Trimethylphloroglucin[2]. Im vorliegenden Fall bleibt aber noch die Frage offen, welche der drei Gruppen, die ja untereinander verschieden sind, eine derartig gesteigerte Reaktionsfähigkeit besitzt. Die Entscheidung über diese immerhin schwierige Frage lag nicht im Zweck dieser Arbeit und ich bin infolgedessen ihr nicht näher getreten.

Verseifung des Triacetylproduktes.

Um die angegebene Formel des Acetylierungsproduktes zu rechtfertigen, schien es angezeigt, durch Verseifung desselben das Diaminooxy-tert.-Butyltoluol darzustellen. Bei der Verseifung mit Salzsäure konnte tatsächlich das erwartete Chlorhydrat erhalten werden.

0·649 *g* des Acetylproduktes wurden mit 15 cm^3 konzentrierter Salzsäure und 10 cm^3 Wasser eine Viertelstunde unter Rückfluß am Drahtnetz verseift. Die gelbe Lösung wurde filtriert und erkalten gelassen, wobei sich spießförmige Krystalle ausschieden. Von ihnen wurde abfiltriert und die Laugen eingeengt, wodurch noch weitere Mengen der Verbindung erhalten wurden. Die gesamten Krystalle wurden in wenig verdünnter Essigsäure gelöst und die Lösung unter Kühlung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Nach einer halben Stunde war die Lösung zu einem festen Brei von glitzernden Nadeln erstarrt. Nach dem Absaugen und Waschen mit wenig konzentrierter Salzsäure wurde die Substanz über festem Kali und Schwefelsäure getrocknet.

---

[1] $Ac = C_2H_3O$.

[2] Monatshefte für Chemie *19*, 249 (1898).

0·1237 *g* Substanz ergaben 0·1295 *g* AgCl.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H.C_4H_9.CH_3.OH(NH_2.HCl)_2$
Cl.....	25·90	26·55

Dieses Chlorhydrat krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei zirka 315° sich zersetzen. Es ist viel weniger luftempfindlich als das Triaminochlorhydrat; bei längerem Liegen an der Luft nimmt es einen schwach rosa Farbenton an. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung.

Hydrolyse des Triamino-tert.-Butyltoluolchlorhydrats.

Es wurden 20 *g* nicht weiter gereinigtes salzsaures Amin in 2 bis 2·5 *l* unter Kohlensäuredurchleiten ausgekochten Wassers nach dem Erkalten gelöst und unter Durchleiten eines schwachen Kohlensäurestromes 18 bis 20 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die Substanz löst sich mit hellgelber Farbe; es wurden jedoch auch dunklere Färbungen beobachtet. Nach 4 bis 5 Stunden gab die Lösung bereits eine deutliche Fichtenspahnreaktion. Nach Beendigung der Hydrolyse wurde die rötlichgelbe Flüssigkeit im Vakuum in Kohlensäureatmosphäre eingeengt. Bei starker Konzentration schieden sich aus der Lauge lichte Krystalle von organischer Substanz, zugleich aber auch Salmiak aus, so daß durch Filtration keine Trennung zu erzielen war. Nach dem Erkalten wurde die trockene Masse pulverisiert und über Schwefelsäure im Vakuum vollständig getrocknet. Die Trennung vom Salmiak und die Reinigung von den anhaftenden Schmieren war nicht leicht durchzuführen. Nach einigen Versuchen erwies sich folgender Weg als der rationellste: die feinst pulverisierte und absolut trockene Masse wurde in einem Soxleth-Clausnitzer Apparat mit 150 cm^3 trockenem Äther 5 Stunden lang extrahiert. Nach dieser Zeit war, wie die negative Fichtenspahnreaktion zeigte, der Inhalt der Hülse erschöpfend extrahiert. Die Rückstände von 2 bis 3 Extraktionen wurden vereinigt und neuerdings in 2 *l* Wasser 14 Stunden lang hydrolysiert, wodurch noch weitere Mengen

des Körpers erhalten wurden. Die ätherische Lösung wurde vollständig eingedampft. Dabei blieb die Substanz als gelbe Masse zurück, die nur geringe Chlorreaktion gab. Die so vorgereinigte Verbindung wurde nun in möglichst wenig siedendem Eisessig gelöst und mit der 5 bis 8fachen Menge heißen Xylols gefällt. Dabei schied sich sofort ein dunkles Öl ab, von dem rasch abgegossen wurde. Die Lösung schied beim Erkalten das Phloroglucin in hellgelben Nadeln ab, die oft büschelförmig verwachsen waren. Durch fraktioniertes Krystallisieren, wobei immer von den zuerst sich ausscheidenden Verunreinigungen rasch abgegossen wurde, erhielt ich endlich das reine Produkt in fast farblosen Krystallen. Der Schmelzpunkt lag bei 213 bis 215°. Der erhaltene Stoff ist löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Essigsäure, wenig oder nicht in Benzol, Ligroin, Toluol, Xylol. Ein mit der wässerigen Lösung befeuchteter Fichtenspahn gibt mit Salzsäure bei geringer Konzentration (1 : 100) eine rosenrote, bei stärkerer (1 : 10) eine tief blauviolette Färbung. Eine wässerige Eisenchloridlösung färbt sich auf Zusatz des Körpers braunviolett; die Farbe geht rasch in ein tiefes Braun über. Die Lösung, mit Silbernitrat versetzt, gab beim Zusatz von Ammoniak und schwachem Erwärmen einen Silberspiegel. Die Verbindung ist nicht sehr beständig; beim längeren Liegen an der Luft und auch in Lösungen nimmt sie leicht eine dunklere Färbung an.

Zur Analyse wurde die aus Eisessig und Xylol umkrystallisierte Substanz im Vakuum über Paraffin, Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet. Die Analysen ergaben Werte, die in Übereinstimmung mit den für das Methylphloroglucin berechneten stehen.

I. 0·1700 *g* Substanz ergaben 0·3728 *g* CO_2 und 0·0904 *g* H_2O.

II. 0·1709 *g* Substanz ergaben 0·3760 *g* CO_2 und 0·0896 *g* H_2O.

			Berechnet für	
	I.	II.	$C_6H_2.CH_3(OH)_3$	$C_6H.C_4H_9.CH_3(OH)_3$
C.....	59·81	60·01	60·00	67·30
H.....	5·95	5·87	5·76	8·22

Damit stimmen auch alle anderen Eigenschaften des Hydrolysenproduktes überein. Auch die Bestimmung des Krystallwassers zeigt, daß die Verbindung $C_7H_5(OH)_3 + 3H_2O$ vorliegt.

0·2790 lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0·0772 *g*.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2.CH_3.(OH)_3 + 3H_2O$
H_2O	27·67	27·83

Acetylierung des Hydrolysenproduktes.

Zur näheren Charakterisierung der vorliegenden Substanz wurde eine Acetylierung, und zwar durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, nach der Angabe von Weidel[1] versucht. Es gelang jedoch nicht ein krystallisierbares Produkt zu erhalten, obwohl die Erhitzungszeit verschieden variiert wurde. Mit gutem Erfolg wurde dagegen die Acetylierung mit Zusatz von Natriumacetat vorgenommen. Die Substanz wurde mit der gleichen Menge Natriumacetat und der achtfachen Menge Essigsäureanhydrid eine Stunde lang zum Sieden erhitzt, die Lösung in Wasser gegossen und stehen gelassen. Dabei blieb die acetylierte Substanz als dunkles Öl am Boden liegen. Das Wasser wurde abgegossen und der trockene Rückstand mit etwas Methylalkohol angerührt. Nach 12stündigem Stehen schieden sich aus der dunklen Lauge Krystalle aus. Sie wurden auf eine Tonplatte gestrichen und mit einigen Tropfen Methylalkohol gewaschen. Der Schmelzpunkt lag bei zirka 50°. Die Substanz wurde bei mäßiger Temperatur in wenig Eisessig gelöst und mit Wasser versetzt. Nach längerem Stehen schieden sich Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 54 bis 56° aus (Weidel 52°). Die geringe Menge des vorhandenen Produktes ging bei einer mißglückten Analyse verloren. Bei der Wiederholung der Acetylierung wurde ein leicht und schön in derben Körnern krystallisierendes Produkt erhalten, welches nicht wie das erste bei 54° sondern erst bei 76° schmolz. Die Analysen zeigten aber auf die Triacetylverbindung des Methylphloroglucins hin.

[1] l. c.

I. 0·1881 *g* Substanz ergaben 0·4058 *g* CO_2 und 0·0892 *g* H_2O.
II. 0·1791 *g* Substanz ergaben 0·3876 *g* CO_2 und 0·0864 *g* H_2O.
III. 0·1808 *g* Substanz ergaben 0·3906 *g* CO_2 und 0·0852 *g* H_2O.
IV. 0·1879 *g* Substanz neutralisierten nach Wenzel 21·44 *cm*³ KOH (Titre 0·00558 KOH).
V. 0·2021 *g* Substanz neutralisierten nach Wenzel 22·63 *cm*³ KOH (Titre wie oben).

	I.	II.	III.	IV.	V.
C.....	58·84	59·02	58·92	—	—
H.....	5·33	5·40	5·27	—	—
Ac.....	—	—	—	48·88	47·98

	Berechnet für	
	$C_6H_2.CH_3(OAc)_3$	$C_6H.C_4H_9.CH_3(OAc)_3$
C.....	58·62	63·32
H.....	5·30	6·88
Ac.....	48·49	40·04

Es schien sich hier um eine Dimorphie zu handeln und darum wurde eine Acetylierung des reinen aus Triaminotoluol erhaltenen Methylphloroglucins genau nach den Angaben Weidels vorgenommen. Während dieser jedoch ein Produkt erhielt, dessen ätherische Lösung beim Abdunsten einen Syrup hinterließ, der erst nach einigen Tagen krystallinisch erstarrte und, aus Ligroin umkrystallisiert, büschelförmig verwachsene Nadeln bildete, erhielt ich ein Acetylprodukt, das sich schon beim Abdunsten der ätherischen Lösung sofort in derben Krystallkörnern ausschied, die auch beim Umkrystallisieren aus Ligroin wieder auftraten. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit der zuerst erhaltenen Substanz lagen bei 76°. Es scheint hier also tatsächlich eine Dimorphie vorzuliegen, die jedoch nicht sicher nachgewiesen werden konnte, da nach dem Auftreten der stabileren hochschmelzenden Form die niederschmelzende nicht mehr zu erhalten war. Immerhin bilden die erhaltenen Resultate aber einen genügenden Beweis dafür, daß bei der Hydrolyse des Chlorhydrats des Triaminotert.-Butyltoluols nicht das erwartete Tertiärbutylmethylphloroglucin, sondern unter Abspaltung der Tertiärbutylgruppe das Methylphloroglucin entsteht.

II. Über das 2.4.6-Trinitro-tert.-Butylxylol von A. Kichler.

Reduktion der Nitroverbindung.

Die Reduktion wurde direkt mit dem käuflichen Trinitro-tert.-Butylxylol ausgeführt, welches den Schmelzpunkt von 105 bis 107° besaß und bei der Stickstoffbestimmung folgende Daten lieferte:

0·1493 *g* Substanz ergaben 17·7 *cm*³ N; $t = 12°$, $B = 748$ *mm*.

	Gefunden	Berechnet für $C_6C_4H_9(CH_3)_2(NO_2)_3$
N	13·97	14·14

Zur Reduktion wurden 30 *g* des Nitroproduktes vorsichtig fein pulverisiert, mit 300 *cm*³ konzentrierter Salzsäure gut durchgeschüttelt und unter fortwährendem Schütteln und Erwärmen langsam mit 150 *g* Zinnspähnen versetzt. Der Eintritt der Reaktion erfolgte erst bei höherer Temperatur und war durch Gelbfärbung der Lösung und des noch ungelösten Nitroproduktes zu erkennen. Allmählich ging dann die Färbung des letzteren in ein schmutziges Rotbraun über. Nach Beendigung der Reaktion wurde die ziemlich dunkle, gelbrote Flüssigkeit zur Vertreibung der überschüssigen Salzsäure auf dem Wasserbad erhitzt, mit 2 bis 3 *l* Wasser verdünnt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die vom Schwefelzinn ablaufende farblose Flüssigkeit wurde unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure im Vakuum zur Trockene destilliert, wobei ein schwach gelb gefärbter krystallinischer Rückstand blieb. Dieses Rohprodukt wurde zur weiteren Reinigung in möglichst wenig Wasser gelöst, filtriert und unter Eiskühlung durch Einleiten von Chlorwasserstoff gefällt.

Obwohl ich bestrebt war, immer unter gleichen Bedingungen zu arbeiten, waren die Resultate der Reduktion nicht immer die gleichen. In einzelnen Fällen erhielt ich als erste Fraktion das reine Diaminooxyxylolchlorhydrat, in anderen Fällen das Triamino-tert.-Butylxylolchlorhydrat. Wenn nicht die eine oder die andere dieser Verbindungen im Rohprodukt der

Reaktion stark prävaliert, so ist vorläufig die Trennung nicht möglich, da beim Auflösen in Wasser und Ausfällen mit Salzsäure immer Gemische dieser beiden Stoffe auskrystallisieren.

Wenn als erste Fraktion das Diaminooxyxylolchlorhydrat erhalten wurde, konnte ich in der Regel aus den Mutterlaugen ein zweites Produkt rein darstellen, das Triaminoxylolchlorhydrat.

Trat hingegen Triamino-tert.-Butylxylolchlorhydrat als erstes Produkt auf, so war eine brauchbare zweite Fraktion nicht zu erhalten.

Ich beginne mit der Beschreibung der erhaltenen Körper und werde zuerst die Nebenprodukte abhandeln, während das Chlorhydrat des Triamino-tert.-Butylxylols zusammen mit der Hydrolyse desselben erst zuletzt betrachtet werden soll.

Chlorhydrat des Diaminooxyxylols.

Das ausgeschiedene Aminochlorhydrat war ziemlich grob krystallinisch und glanzlos. Es wurde abgesaugt, mit wenig konzentrierter Salzsäure gewaschen, auf Tonplatten gestrichen und im Vakuum über Ätzkali und Schwefelsäure getrocknet. Es war nicht rein weiß, sondern besaß einen schwach rötlich braunen Stich, der sich auch bei wiederholtem Lösen und Fällen nicht veränderte. Auch die Resultate der Analysen blieben unverändert.

Die Analysen ergaben Zahlen, die auf das Vorhandensein eines Körpers von der Zusammensetzung $C_8H_{14}ON_2Cl_2$, also eines Diaminooxyxylolchlorhydrats schließen lassen.

I. 0·1210 *g* Substanz ergaben 0·1907 *g* CO_2 und 0·0680 *g* H_2O.
II. 0·1218 *g* Substanz ergaben 0·1918 *g* CO_2 und 0·0693 *g* H_2O.
III. 0·1489 *g* Substanz ergaben 15·9 *cm*³ N; $t = 17°$, $B = 748$ *mm*.
IV. 0·1512 *g* Substanz ergaben 15·9 *cm*³ N; $t = 16°$, $B = 751$ *mm*.
V. 0·1504 *g* Substanz ergaben 0·1922 *g* AgCl.
VI. 0·1424 *g* Substanz ergaben 0·1812 *g* AgCl.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(OH)(NH_2.HCl)_2$
C	42·98	42·95	—	—	—	—	42·66
H	6·29	6·37	—	—	—	—	6·27
N	—	—	12·37	12·27	—	—	12·45
Cl	—	—	—	—	31·61	31·48	31·51

Dieses Oxydiaminochlorhydrat ist bedeutend beständiger als die beiden Triaminochlorhydrate, die isoliert werden konnten. Während sich diese selbst beim Aufbewahren im Vakuum nach einiger Zeit verfärbten, blieb jenes durch Wochen hindurch unverändert. Beim Abdunsten einer wässerigen Lösung im Vakuum schied es sich in langen, glänzenden Nadeln aus, die an der Luft fast augenblicklich matt wurden.

Acetylierung des Diaminooxyxylolchlorhydrates.

Die analysenreine Substanz wurde mit der 10- bis 15fachen Menge Essigsäureanhydrid 2 bis 3 Stunden auf den Siedepunkt desselben erhitzt, wobei alsbald vollständige Lösung eintrat. Nach dem Erkalten wurde das rotbraun gefärbte Reaktionsprodukt durch Destillation im Vakuum von dem überschüssigen Essigsäureanhydrid befreit. Hiebei ging die Färbung allmählich in ein dunkles Smaragdgrün über. Der schließlich verbleibende zähe Rückstand wurde unter schwachem Erwärmen in Essigäther gelöst. Beim langsamen Abdunsten schied sich das Acetylprodukt in drusenförmig verwachsenen Krystallnadeln aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Äther und Benzol gelang es, rein weiße, glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 122 bis 123° zu erhalten. Sie sind sehr leicht löslich in Alkohol, Essigäther, Benzol, Toluol, Xylol und Eisessig, weniger in siedendem Wasser und Äther.

Die Analysen der im Vakuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz gebrachten Substanz ergaben Werte, die in ziemlich guter Übereinstimmung mit den für ein Pentaacetylprodukt des Diaminooxyxylols berechneten stehen.

I. 0·1400 *g* Substanz ergaben 0·2918 *g* CO_2 und 0·0782 *g* H_2O.
II. 0·1481 *g* Substanz ergaben 0·3081 *g* CO_2 und 0·0800 *g* H_2O.
III. 0·1206 *g* Substanz ergaben 0·2519 *g* CO_2 und 0·0662 *g* H_2O.
IV. 0·1197 *g* Substanz ergaben 8·2 cm^3 N; $t = 20°$, $B = 749$ *mm*.
V. 0·1997 *g* Substanz ergaben 13·8 cm^3 N; $t = 22°$, $B = 747$ *mm*.
VI. 0·1783 *g* Substanz neutralisierte nach Wenzel 22·54 cm^3 KOH (Titre 0·005667 KOH).
VII. 0·1852 *g* Substanz neutralisiert nach Wenzel 23·10 cm^3 KOH (Titre wie oben).

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C.....	56·84	56·73	56·94	—	—	—	—
H.....	6·25	6·05	6·14	—	—	—	—
N.....	—	—	—	7·87	7·86	—	—
Ac.....	—	—	—	—	—	55·01	54·28

	Berechnet für $C_6H.(CH_3)_2(OAc)(NAc_2)_2 + H_2O$
C.....	56·84
H.....	6·31
N.....	7·36
Ac.....	56·57

Triaminoxylolchlorhydrat.

Die von dem Diaminooxyxylolchlorhydrat abgesaugte Flüssigkeit wurde im Vakuum unter Einleiten von Kohlendioxyd zur Trockene destilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und wieder unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gefällt. Die so erhaltene zweite Fraktion war im Aussehen von der ersten wohl unterschieden. Es waren ganz feine, rein weiße Krystalle.

Eine damit ausgeführte Stickstoffbestimmung zeigte, daß ein Triaminoxylolchlorhydrat vorlag.

0·1481 *g* Substanz ergaben 20·1 cm^3 N; $t = 12°$, $B = 752$ *mm*.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(NH_2.HCl)_3$
N	16·08	16·13

Zur näheren Charakterisierung wurde eine

Acetylierung

vorgenommen. Sie wurde gerade so ausgeführt wie die Acetylierung des Diaminooxyxylolchlorhydrats; beim Abdestillieren im Vakuum schieden sich Krystalle aus, der Hauptsache nach blieb aber ein braunroter zäher Rückstand. Beim Anrühren mit Essigäther fand eine reichliche Ausscheidung von Krystallen statt, welche abgesaugt und mit wenig Essigäther gewaschen wurden. Aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiert, wurde die Substanz in blendend weißen, glänzenden, kleinen

Nadeln vom Schmelzpunkt 192 bis 194° erhalten. Sie ist sehr leicht löslich in Eisessig, weniger leicht in Alkohol, Benzol und Wasser.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz lassen auf die Bildung eines Hexaacetylproduktes $C_{20}H_{25}O_6N_3$ schließen.

I. 4·238 *mg* Substanz ergaben 9·275 *mg* CO_2 und 2·35 *mg* H_2O.
II. 4·415 *mg* Substanz ergaben 9·735 *mg* CO_2 und 2·465 *mg* H_2O.
III. 4·388 *mg* Substanz ergaben 9·655 *mg* CO_2 und 2·39 *mg* H_2O.
IV. 0·1491 *g* Substanz ergaben 13·3 cm^3 N; $t = 11°$, $B = 751$ *mm*.
V. 0·1494 *g* Substanz ergaben 13·45 cm^3 N; $t = 11°$, $B = 741$ *mm*.
VI. 4·537 *mg* Substanz ergaben 0·424 cm^3 N; $t = 19°$, $B = 730$ *mm*.
VII. 0·2173 *g* Substanz neutralisierten nach Wenzel 31·67 cm^3 KOH (Titre wie oben).
VIII. 0·1857 *g* Substanz neutralisierten nach Wenzel 26·75 cm^3 KOH (Titre wie oben).

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	59·69	60·14	60·01	—	—	—	—	—
H	6·21	6·25	6·10	—	—	—	—	—
N	—	—	—	10·59	10·55	10·49	—	—
Ac	—	—	—	—	—	—	63·42	62·68

	Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(NAc_2)_3$
C	59·52
H	6·25
N	10·42
Ac	63·99

Um das Acetylprodukt wieder zu verseifen und zu dem Chlorhydrat zurückzukommen, wurde es mit konzentrierter Salzsäure aufgekocht, im Vakuum abdunsten gelassen und dies so lange wiederholt, bis der Rückstand sich leicht in Wasser löste. Da aber bei diesen Operationen teilweise Zersetzung eintritt, die Reinigung große Schwierigkeiten bereitet und namentlich ziemlich große Substanzmengen erfordert, mußte darauf verzichtet werden, die Analysen mit ganz reiner Substanz zu machen. Es wurde daher mit dem zur Gewichtskonstanz gebrachten, ungereinigten Verseifungsprodukt eine Stickstoffbestimmung ausgeführt, die immerhin darauf schließen

läßt, daß durch die Verseifung wieder das Triaminoxylolchlorhydrat erhalten worden war.

0·1195 *g* Substanz ergaben 16·1 *cm*³ N; $t = 22°$, $B = 749$ *mm*.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(NH_2.HCl)_3$
N.....	15·37	16·13

Triamino-tert.-Butylxylolchlorhydrat.

Diese Verbindung habe ich zufällig bei der ersten Reduktion ohne weiteres erhalten.

I. 0·1497 *g* Substanz ergaben 17·4 *cm*³ N; $t = 20°$, $B = 747$ *mm*.
II. 0·1514 *g* Substanz ergaben 0·2078 *g* AgCl.

	I.	II.	Berechnet für $C_6C_4H_9(CH_3)_2(NH_2.HCl)_3$
N	13·31	—	13·27
Cl.....	—	33·95	33·60

Um es noch einmal darzustellen, bedurfte es einiger Versuche, bei denen die bereits geschilderten Chlorhydrate erhalten wurden.

Schließlich gelang es aber doch, es wieder zu isolieren. Die Reinigung wurde wie in den vorhergegangenen Fällen vorgenommen. Das dabei erhaltene Aminochlorhydrat unterschied sich dem Aussehen nach nicht von dem Triaminoxylolchlorhydrat. Es bestand wie dieses aus rein weißen feinen Kryställchen.

I. 0·1424 *g* Substanz ergaben 16·6 *cm*³ N; $t = 17°$, $B = 742$ *mm*.
II. 0·1504 *g* Substanz ergaben 0·2056 *g* AgCl.

	I.	II.	Berechnet für $C_6C_4H_9(CH_3)_2(NH_2.HCl)_3$
N	13·39	—	13·27
Cl.....	—	33·82	33·60

Die Darstellung einer reinen zweiten Fraktion gelang nicht. Die Mutterlauge wurde zwar abdestilliert und die Reinigung versucht, beim Lösen in Wasser trat aber eine dunkelblaue Färbung ein; beim Einleiten von Chlorwasserstoff

ging diese zwar wieder in eine gelbe über, aber es schied sich nur eine ganz geringe Menge orangegelber Krystalle ab. Nochmaliges Abdestillieren und Wiederholen des Versuches ergaben dasselbe Resultat.

Mit dem analysierten Triamino-tert.-Butylxylolchlorhydrat wurde eine

Hydrolyse

ausgeführt. 8*g* des Chlorhydrates wurden mit 0·75*l* in Kohlendioxydstrom ausgekochten Wassers 36 Stunden unter Einleiten von Kohlendioxyd zum Sieden erhitzt. Mehrere Versuche mit nicht analysiertem Chlorhydrat hatten ergeben, daß bei kürzerer Kochdauer nur ganz wenig Phloroglucin erhalten wird. Bei Verwendung von rohem Amin nahm die Flüssigkeit eine braunrote Färbung an, während bei Verwendung von gereinigter Substanz nur ein rötlichgelber Farbton auftrat. Die Hydrolysenflüssigkeit wurde im Vakuum unter Einleiten von Kohlendioxyd abdestilliert und der verbleibende Rückstand mit gereinigtem aber feuchtem Äther in einem Soxleth-Clausnitzer Apparat extrahiert. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieb ein rotbrauner krystallisierter Rückstand. Bei Verwendung von nicht gereinigtem Äther hat sich der Extrakt etwas verschmiert. Durch Umkrystallisieren aus Xylol und Eisessig nach der Methode von Weidel und Wenzel[1] wurde das Phloroglucin rein erhalten. Es zeigte den Schmelzpunkt 163° (W. u. W. 163°) und auch die Analyse sprach für die Identität.

4·218 *mg* Substanz ergaben 9·66 *mg* CO_2 und 2·445 *mg* H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(OH)_3$
C	62·46	62·33
H	6·49	6·54

Um ganz sicher zu gehen, wurden noch Acetylprodukt und Methyläther dargestellt.

[1] Monatshefte für Chemie, *19*, 236 (1898).

Die Schmelzpunkte, respektive Siedepunkte stimmten vollkommen überein und auch die Analysen ergaben das geforderte Resultat.

Der Schmelzpunkt des Acetylproduktes lag bei 126 bis 127° (W. u. W. 123°) und die Analyse lieferte folgende Daten:

I. 4·216 *mg* Substanz ergaben 9·345 *mg* CO_2 und 2·17 *mg* H_2O.
II. 4·360 *mg* Substanz ergaben 9·66 *mg* CO_2 und 2·21 *mg* H_2O.
III. 0·2300 *g* Substanz neutralisierten nach Wenzel 24·23 *cm³* KOH (Titre wie oben).
IV. 0·2237 *g* Substanz neutralisierten nach Wenzel 23·62 *cm³* KOH (Titre wie oben).

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(OAc)_3$
C	60·45	60·43	—	—	60·00
H	5·76	5·66	—	—	5·76
Ac	—	—	45·88	45·95	46·07

Der Äther wurde mit methylalkoholischer Salzsäure dargestellt. Schmelzpunkt 102 bis 103° (W. u. W. 100 bis 101°) Siedepunkt 190° (W. u. W. 188°).

Die Werte die bei den Analysen desselben erhalten wurden, sind:

I. 0·1217 *g* Substanz ergaben 0·2836 *g* CO_2 und 0·0826 *g* H_2O.
II. 0·2016 *g* Substanz ergaben nach Zeisel 0·2845 *g* AgJ.

	I.	II.	Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(OH)_2(OCH_3)$
C	63·56	—	64·24
H	7·59	—	7·20
OCH_3	—	18·63	18·45

Triacetylprodukt des Aminodioxyxylols.

Schließlich wurde noch der nach der Extraktion des Phloroglucins in der Soxlethhülse verbleibende Rückstand einer Acetylierung unterworfen und dabei entstand außer wenig braunen Schmieren nur das Triacetylaminodioxyxylol. Die Substanz wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt, wobei die Flüssigkeit allmählich eine braune

Färbung annahm. Hierauf wurde von dem ungelöst gebliebenen Salmiak abfiltriert und das Filtrat noch 2 bis 3 Stunden zum Sieden erhitzt.

Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Essigsäureanhydrids, Auflösen des zähen braunen Rückstandes in Essigäther und langsamen Abdunsten desselben schied sich das Acetylprodukt in großen glashellen rhombischen Krystallen aus. Durch Auskochen mit Wasser wurde es von den Schmieren getrennt und schmolz, nachdem es mehrmals aus Äther umkrystallisiert worden war, bei 113 bis 114°.

Zu den Analysen wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

I. 4·388 *mg* Substanz ergaben 9·70 *mg* CO_2 und 2·385 *mg* H_2O.
II. 4·451 *mg* Substanz ergaben 9·84 *mg* CO_2 und 2·43 *mg* H_2O.
III. 0·2019 *g* Substanz ergaben 7·9 cm^3 N; $t = 21°$, $B = 751$ *mm*.
IV. 0·2017 *g* Substanz ergaben 7·6 cm^3 N; $t = 10°$, $B = 742$ *mm*.
V. 0·2484 *g* Substanz neutralisierten nach Wenzel 25·92 cm^3 KOH (Titre wie oben).
VI. 0·2291 *g* Substanz neutralisierten nach Wenzel 24·13 cm^3 KOH (Titre wie oben).

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(OAc)_2(NHAc)$
C....	60·29	60·29	—	—	—	—	60·18
H ...	6·08	6·11	—	—	—	—	6·14
N ...	—	—	4·49	4·44	—	—	5·02
Ac ..	—	—	—	—	45·41	45·83	46·22

Über Paraoxytolylsulfon

Von

Josef Zehenter

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Oberrealschule in Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Mai 1916)

Vor einiger Zeit[1] wurde mitgeteilt, daß *o*-Kresol beim Erhitzen mit Vitriolöl unter geeigneten Bedingungen neben geringen Mengen von 2-Kresol-5-Sulfonsäure das Orthooxytolylsulfon in sehr guter Ausbeute und großer Reinheit gibt. Es wurde nun versucht, ob auch *p*-Kresol bei ähnlicher Behandlung ein Sulfon liefert; die dabei erhaltenen Resultate sollen in den folgenden Zeilen mitgeteilt werden.

Erhitzt man 2 Gewichtsteile *p*-Kresol mit 1 Gewichtsteil Vitriolöl mit einem Gehalt von ungefähr 20% Schwefeltrioxyd durch 4 bis 6 Stunden auf 170 bis 180°, so bildet sich eine rotbraun gefärbte, syrupartige Flüssigkeit, welche beim Erkalten noch dickflüssiger wird. Beim Erhitzen tritt, besonders beim Umrühren, schwaches Aufkochen und geringe Entwicklung von schwefeliger Säure ein. Dabei zeigt sich, daß sowohl die obere (180°), als auch die untere Temperaturgrenze (170°) nicht wesentlich überschritten werden dürfen, da im ersten Falle damit eine weitergehende Zersetzung, erkennbar durch Bildung größerer Mengen von schwefeliger Säure, verbunden ist, welche sowohl auf die Reinheit als auch auf die Ausbeute des zu erwartenden Sulfons einen

---

[1] Wiener Sitzungsber., Bd. CXXI, Abt. II b, Jänner 1912; Monatshefte für Chemie, XXXIII. Bd. (1912), 333.

ungünstigen Einfluß ausübt. Im zweiten Falle tritt ebenfalls eine Verminderung an entstehendem Sulfon ein. Auch ein Erhitzen über die früher angegebene Zeitdauer wirkt schädlich; es treten unerwünschte Vorgänge ein, die sich u. a. durch das Auftreten geringer Mengen von Schwefelwasserstoff bemerkbar machen. Versuche an Stelle von Vitriolöl mit rund 20% Schwefeltrioxyd solches mit geringerem Gehalt an diesem oder nur konzentrierte Schwefelsäure anzuwenden, erhöhten weder die Ausbeute, noch lieferten sie ein reineres Präparat.

Die nach dem Erhitzen mit Vitriolöl bleibende syrupartige Flüssigkeit wird mit Alkohol im Überschuß versetzt, wobei das Sulfon in Lösung geht und gleichzeitig eine geringe Menge einer bronzeartig schimmernden, in Blättchen krystallisierenden Masse entsteht, welche nach dem Abfiltrieren, Waschen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisieren aus siedend heißem Alkohol und schließlich aus Petroleumäther sich als rein erwies und einen konstanten Schmelzpunkt von 167 bis 168° zeigte. Aus Alkohol krystallisiert der in Wasser fast unlösliche Körper, wie schon angedeutet, in Blättchen; aus Ligroin in nadelförmigen Krystallaggregaten, in beiden Fällen zeigen die Krystalle seidenartigen Glanz; sie lassen sich leicht sublimieren, die qualitative Untersuchung erwies sie frei von Schwefel.

Die Analyse lieferte folgendes Ergebnis:

0·1697 *g* im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5291 *g* CO_2 und 0·1130 *g* H_2O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{14}O$
C	85·02	84·80
H	7·45	7·12

Die Art der Bildung, die erwähnten Eigenschaften und das Ergebnis der Analyse stimmen mit dem Di-*p*-tolyloxyd, $(C_7H_7)_2O$, überein, welches Buch[1] gelegentlich seiner Untersuchungen über Überführung von Phenolen in Amine bei der

[1] Berl. Ber., XVII (1884), 2638.

Einwirkung von Chlorzinkammoniak auf *p*-Kresol neben *p*-Toluidin, dann beim Erhitzen von *p*-Kresol mit Chlorzink und mit Chlorzinkanilin erhalten hatte.

Im Gegensatz zu Buch bezeichnen Sabatier und Mailhe in ihrer Arbeit über die katalytische Darstellung der Phenol- und Diphenylenoxyde[1] den hier beschriebenen Körper als ein dem *p*-Kresyloxyd korrespondierendes Diphenylenoxyd von der Formel $\langle(CH_3 . C_6H_3)_2\rangle O$, das sich aus *p*-Kresol unter Wasserstoffentwicklung bildet, wenn dessen Dämpfe bei 470° über Thorerde geleitet werden. $\langle(CH_3 . C_6H_3)_2\rangle O$ verlangt für C 85·67% und für H 6·17%, Zahlen, welche nicht gut mit den hier erhaltenen übereinstimmen. Es ist auffallend, daß die nach verschiedenen Methoden erhaltenen und in ihrem Aussehen, Eigenschaften und im Schmelzpunkte vollkommen gleichen Körper ihrer quantitativen Zusammensetzung nach nicht übereinstimmen. Ferners müßte auch dem mit dem *p*-Kresyläther (Schmelzpunkt 50°) gleich zusammengesetzten Di-*p*-tolyloxyd eine andere Konstitutionsformel zukommen, als sie von Buch angenommen wurde. Leider reichte das zur Verfügung stehende Material nicht aus, um weitere Untersuchungen anzustellen und muß der Hinweis auf die hier auftretenden Widersprüche einstweilen genügen.

Die vom ausgeschiedenen Di-*p*-tolyloxyd abfiltrierte alkoholische Lösung wird im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur eingeengt, worauf sich nach einiger Zeit kleine prismenförmige Krystalle ausscheiden, welche durch Absaugen von der schmierigen Mutterlauge, neben harzartigen Kondensationsprodukten die gebildeten Kresolsulfonsäuren enthaltend, getrennt werden. Zur Entfernung der letzten Reste von Mutterlauge sind die Krystalle mit wenig Alkohol zu waschen, was aber mit Verlust verbunden ist, da dieselben in Alkohol ebenfalls löslich sind; es war jedoch nicht möglich bei Einhaltung des besprochenen Verfahrens eine bessere Reinigungsmethode aufzufinden. Die abgeschiedenen Krystalle stellen das gesuchte Paraoxytolylsulfon dar; es bildet sich in einer Menge von rund 10% des angewendeten Kresols.

[1] Compt. rend. de l'Acad. des sciences. *151* (1910), II., p. 494; Ref. im Chem. Zentralblatt 1910, II, p. 1292.

Rascher und reiner, wenn auch mit gleicher Ausbeute, kann das Sulfon erhalten werden, wenn man *p*-Kresol mit der früher angegebenen Menge Vitriolöl im zugeschmolzenen Glasrohr durch 6 bis 8 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt. Dabei zeigte sich, daß auch hier die Temperatur aus den früher erwähnten Gründen genau eingehalten werden muß und daß der Ausschluß der Luft günstig wirkt. Versuche, mit Anwendung von Katalysatoren, wie Quecksilber, Vanadinsäure u. a. die Ausbeute oder die Reinheit zu steigern, waren ohne Ergebnis.

Beim Öffnen des erkalteten Rohres macht sich kein Druck bemerkbar, der Inhalt ist rotbraun und syrupartig, manchmal durchsetzt von geringen Mengen auskrystallisierten Di-*p*-tolyloxyds. Es wird mit der acht- bis zehnfachen Menge Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt, welcher das gebildete Sulfon und das Di-*p*-tolyloxyd aufnimmt, während die gleichzeitig entstandenen Sulfonsäuren in der wässerigen Lösung zurückbleiben. Die ätherische Lösung wird nun mit zehnprozentiger Sodalösung durchgeschüttelt, das Sulfon geht in diese über, während unangegriffenes Kresol und die geringen Mengen des Di-*p*-tolyloxyds im Äther bleiben. Die das Sulfon in Form einer Natriumverbindung enthaltende Sodalösung zersetzt man mit Salzsäure, wobei sich dasselbe als weißer bis schmutziggelber Niederschlag ausscheidet, welcher abfiltriert, bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion gewaschen und getrocknet wird. Das Ausschütteln mit Sodalösung muß öfters wiederholt werden, da das Sulfon nur allmählich in dieselbe übergeht.

Zur Reinigung des Sulfons wird es entweder direkt aus Alkohol umkrystallisiert oder die heiße, alkoholische Lösung mit Wasser versetzt, bis sich eine leichte, nicht mehr verschwindende Trübung bildet, worauf sich das Sulfon nach längerem Stehen als krystallinische Masse abscheidet. Die erstere Art der Reinigung ist jedoch vorzuziehen.

Das Paraoxytolylsulfon zeigt, genügend gereinigt, einen konstanten Schmelzpunkt von 207 bis 208°, es stellt farblose bis weiße, prismenförmige Krystalle dar, welche oft einen eigentümlichen Glanz aufweisen. In Wasser ist es fast un-

löslich, schwer löslich in Äther, leicht löslich, besonders beim Erwärmen, in Alkohol. Eine verdünnte alkoholisch-wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung, welche in dünner Schicht einen Stich ins Braune zeigt. Laugen lösen das Sulfon, durch Säuren wird es wieder ausgefällt. Im trockenen Luftstrom läßt es sich bei einer Temperatur von 180° unzersetzt sublimieren; das Sublimat zeigt den Schmelzpunkt von 208° und stellt kompakte Prismen dar, welche oft in nadelförmige Gebilde übergehen. Die Analysen, für welche die Proben von verschiedenen Darstellungen herrührten, ergaben folgende Zahlen:

I. 0·2112 *g* vakuumtrockene Substanz gaben bei der Verbrennung nach Dennstedt 0·1 *g* H_2O, 0·4677 *g* CO_2 und 0·1755 *g* $BaSO_4$.

II. 0·2418 *g* gaben in gleicher Weise 0·11 *g* H_2O, 0·538 *g* CO_2 und 0·2073 *g* $BaSO_4$.

III. 0·1592 *g* bei 100° getrocknete Substanz lieferten nach Carius 0·135 *g* $BaSO_4$.

IV.[1] 4·187 *mg* lufttrockene Substanz gaben 1·97 *mg* H_2O und 9·245 *mg* CO_2.

V.[1] 6·884 *mg* Substanz lieferten 5·75 *mg* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden.					Berechnet für $C_{14}H_{14}SO_4$
	I	II	III	IV	V	
C	60·38	60·67	—	60·21	—	60·40
H	5·29	5·09	—	5·26	—	5·07
S	11·42	11·78	11·68	—	11·48	11·52

Das hier dargestellte und beschriebene Paraoxytolylsulfon zeigt Übereinstimmung mit dem von Tassinari gewonnenen *p*-Dimetyloxysulfobenzid, der es aus *p*-Kresol erzeugte, indem er dasselbe zuerst mit Schwefeldichlorid in *p*-Dioxydimethylthiobenzol überführte, dieses in das Diazetylderivat umwandelte, welches dann bei der Oxydation Diazetyl-*p*-dimethyloxysulfobenzid lieferte. Bei der Verseifung wurde dann das *p*-Dimethyloxysulfobenzid mit dem Schmelzpunkt von 209° erhalten, das auch in den anderen von Tassinari

[1] Analyse IV und V wurden nach der mikrochemischen Methode Prof. Pregl's von diesem und Dr. Lieb durchgeführt, wofür hiermit bestens gedankt wird.

angegebenen Eigenschaften mit dem *p*-Oxytolylsulfon übereinstimmt.[1] Ebenso gilt dies für das Acetylderivat, das hier im Gegensatz zu Tassinari, welcher es durch Oxydation des Diacetylparadimethyldioxythiobenzols darstellte, aus dem Sulfon durch Kochen mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid gewonnen wurde. Bereits beim Erkalten scheidet sich ein Teil des Acetylderivates ab, der Rest fällt auf Zusatz von Wasser als ölartige Masse aus, welche in der Kälte krystallinisch erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol ergeben sich einheitlich aussehende, dendritisch verzweigte Krystallgruppen, die aus kleinen Prismen zusammengesetzt sind und einen Schmelzpunkt von 209° zeigen. Tassinari gibt 206 bis 208° an. Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0·2918 *g* im Vakuum getrockneter Substanz gaben nach der Methode Dennstedt 0·1245 *g* H_2O, 0·6367 *g* CO_2 und 0·1785 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

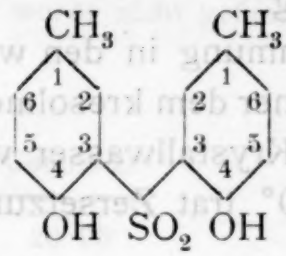
	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_2SO_4$
C	59·50	59·63
H	4·77	5·01
S	8·41	8·85

Versuche, durch Oxydation des Sulfons zu einem charakteristischen Produkte zu gelangen, schlugen bis jetzt fehl; Wasser zersetzt es selbst bei längerem Kochen nicht; bei andauernder Behandlung mit siedender Salzsäure werden geringe Mengen Schwefelsäure abgespalten.

Die Konstitution des Paraoxytolylsulfons ist insofern fraglich, als sich nicht mit Bestimmtheit angeben läßt, wo die die beiden Oxytolylreste zusammenhaltende Sulfongruppe (SO_2) eingreift, ob in der Orthostellung zur Methyl- oder zur Hydroxylgruppe. Auf Grund der später erwähnten Bildung der 4-Kresol-3-Sulfonsäure $[(CH_3)^1C_6H_3(OH)^4(SO_3H)^3]$ in

[1] Vgl. Atti della Reale Acc. dei Lincei, Rendiconti. Vol. IV, 2. Semester (1888), p. 50; in Beilstein's Handb. d. organ. Chemie, 3. Aufl., II. Bd., p. 967 wird das *p*-Dimethyloxysulfobenzid Tassinari's unter den Methylphendiolderivaten unbekannter Konstitution angeführt.

größter Menge als Nebenprodukt dürfte der Eintritt der SO_2-Gruppe eher bei dem in der Orthostellung zur Hydroxylgruppe liegenden Kohlenstoffatom anzunehmen sein; es ergibt sich dann folgende Konstitution:



Auf Grund der von Richter in seinem Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, 3. Aufl., p. 2781 (1911) gewählten Nomenklatur kommt dem *p*-Oxytolylsulfon die Bezeichnung Di-[4-Oxy-1-Methylphenyl]-Sulfon zu.

Die Bildung des hier erörterten Sulfons kann in zweierlei Weise gedacht werden:

1. Die zunächst gebildete 4-Kresol-3-Sulfonsäure verbindet sich unter Wasseraustritt mit dem vorhandenen überschüssigen *p*-Kresol zum Sulfon.

$$C_6H_3(CH_3)^1(OH)^4(SO_3H)^3 + C_6H_4(CH_3)^1(OH)^4 = [C_6H_3(CH_3)^1(OH)^4]_2SO_2 + H_2O.$$

2. Es findet bei niedriger Temperatur Bildung von 4-Kresol-3-Sulfonsäure statt, welche bei höherer Temperatur in Sulfon und Schwefelsäure gespalten wird.

$$2\,C_6H_3(CH_3)^1(OH)^4(SO_3H)^3 = [C_6H_3(CH_3)^1(OH)^4]_2SO_2 + H_2SO_4.$$

Die nach dem Ausschütteln mit Äther, welcher das gebildete Paraoxytolylsulfon, das fragliche Diparatolyloxyd und das nicht in Wirkung getretene oder rückgebildete *p*-Kresol aufnimmt, zurückbleibende wässerige Lösung enthält die entstandenen Sulfonsäuren. Zur Feststellung der Art derselben wurde die Lösung mit geschlämmtem kohlensauren Baryt neutralisiert und das Filtrat auf dem Wasserbad eingeengt. Beim Erkalten scheiden sich warzenförmige Krystallaggregate aus, welche zur weiteren Reinigung nochmals aus Wasser

umkrystallisiert wurden. Ihre wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung, die mit Alkohol erst nach langem Stehen verschwindet, und mit gesättigtem Barytwasser einen reichlichen, aus nadelförmigen Krystallen bestehenden Niederschlag.

Die Baryumbestimmung in den warzenförmigen Krystallaggregaten führte zu einer dem kresolmonosulfosaurem Baryum entsprechenden Zahl. Krystallwasser wurde keines gefunden, beim Erhitzen auf 130° trat Zersetzung ein.

0·3158 *g* lufttrockenes Salz gaben 0·1438 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_7SO_4)_2Ba$
Ba	26·79	26·86

Der mit Barytwasser gebildete Niederschlag entspricht seiner Zusammensetzung nach einem basischen Salze von der Formel $C_7H_6SO_4Ba+2H_2O$.

0·3037 *g* des lufttrockenen Salzes gaben beim Erhitzen auf 100° 0·03 *g* H_2O und hinterließen nach dem Glühen 0·1972 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6SO_4Ba+2H_2O$
$2H_2O$	9·88	10·02

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6SO_4Ba$
Ba	42·40	42·48

Aus den in der Literatur vorhandenen Angaben, dem Verhalten zu Eisenchlorid, dem zu Barytwasser und den obigen Analysen geht hervor, daß diese Salze sich von der 4-Kresol-3-Sulfonsäure ableiten, welche sich in größter Menge als Nebenprodukt bei der Darstellung des *p*-Oxytolylsulfons gebildet hat.

Aus den letzten Mutterlaugen des beschriebenen Baryumsalzes konnten noch geringe Mengen eines amorphen Salzes erhalten werden, daß mit Barytwasser keinen Niederschlag

und mit Eisenchlorid eine violette Färbung gibt, welche durch Alkohol rasch verschwindet. Versuche, das Salz krystallisiert zu erhalten, scheiterten.

0·2978 *g* des bei 100° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen 0·1363 *g* $BaSO_4$. Krystallwasser wurde nicht gefunden.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_7SO_4)_2Ba$
Ba	26·93	26·86

Es liegt hier, den Literaturangaben entsprechend, das Baryumsalz der 4-Kresol-2-Sulfonsäure vor, welche sich ebenfalls in geringer Menge bildet und bis jetzt nur durch Erwärmen von *p*-Diazotoluol-*o*-Sulfonsäure mit Wasser erhalten wurde.[1]

Im nachfolgenden seien einige Abkömmlinge des Paraoxytolylsulfons, beziehungweise dessen Verhalten zu Natriumcarbonat, Benzoylchlorid, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure zu dessen weiterer Kennzeichnung beschrieben.

1. Verhalten zu Natriumcarbonat.

Durch Auflösen des Sulfons in Sodalösung in der Hitze erhält man nach dem Abfiltrieren und Erkalten weiße, büschelförmig angeordnete Nadeln, die abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wurden. Dabei hat man darauf zu achten, daß ein geringer Teil des Sulfons ungelöst bleibt. Die wässerige Lösung der ausgeschiedenen Krystalle reagiert basisch, bei Zusatz von Säuren findet kein Aufbrausen statt; es tritt Zersetzung unter Abscheidung des Sulfons ein. Mit Eisenchlorid bildet sich zuerst ein violetter Niederschlag, der in kurzer Zeit schmutzigbraun und nach längerem Stehen krystallinisch wird; unter dem Mikroskop lassen sich deutliche Prismen erkennen.

---

[1] Jenssen, Ann., *172*, 237.

Die Analyse ergab, daß sich ein Natriumsalz von der Formel $C_{14}H_{13}SO_4Na+3^1/_2H_2O$ gebildet hat.

I. 0·1623 *g* lufttrockene Substanz verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0·0284 *g* H_2O; nach Behandlung mit Schwefelsäure und Glühen wurden 0·0313 *g* Na_2SO_4 erhalten.

II. 0·2394 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·0552 *g* Na_2SO_4.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{13}SO_4Na+3^1/_2H_2O$
$3^1/_2H_2O$	17·50	17·37

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{13}SO_4Na$
	I	II	
Na	7·56	7·46	7·66

Es hat sich mithin ein Natriumsalz gebildet, wo von den zwei vorhandenen Hydroxylwasserstoffen nur einer durch das Metall ersetzt ist, eine Erscheinung, die bereits von Glutz[1] bei den Salzen des Oxyphenylsulfons (Oxysulfobenzids) beobachtet wurde. Auch in dieser Arbeit wird noch einmal auf diese Erscheinung hingewiesen werden.

Mit Kaliumcarbonat, welches sich bei Gegenwart des Sulfons ebenfalls unter Aufbrausen löst, konnte keine krystallisierende Verbindung erhalten werden; Baryumcarbonat oder Bleicarbonat werden nicht gelöst.

2. Verhalten zu Benzoylchlorid.

1 Gewichtsteil Paraoxytolylsulfon wird mit 50 Teilen Natronlauge von 20% und 6 Teilen Benzoylchlorid durch eine halbe Stunde unter fortwährender Kühlung geschüttelt, wobei der Geruch nach Benzoylchlorid fast ganz verschwindet und sich weiße Kügelchen ausscheiden. Dieselben werden abfiltriert, mit kaltem Wasser bis zum Aufhören der alkalischen Reaktion gewaschen und getrocknet. Sie sind in der Kälte fast unlöslich in Benzol, Toluol, Xylol, Eisessig, beim Erwärmen lösen sie sich und scheiden beim Erkalten wohl ausgebildete Krystalle aus. Verhältnismäßig leicht löslich ist

[1] Ann., *147*, 52.

das Benzoylderivat in Aceton, fast unlöslich in der Kälte und in der Wärme in Äther. Zur Reinigung wurde es aus Toluol umkrystallisiert, die Krystalle stellen nadelförmige Gebilde dar, welche einheitlich aussehen und einen Schmelzpunkt von 231 bis 232° zeigen.

Die Analyse zeigte, daß ein Dibenzoyl-*p*-oxytolylsulfon vorliegt.

0·2876 *g* vakuumtrockene Substanz gaben bei der Elementaranalyse nach Dennstedt 0·118 *g* H_2O, 0·7273 *g* CO_2 und 0·1344 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{12}(C_7H_5O)_2SO_4$
C	68·95	69·10
H	4·59	4·56
S	6·42	6·60

3. Verhalten zu Brom.

Versetzt man in Äther verteiltes, zum Teil bereits gelöstes Sulfon mit Brom, entsprechend der Gleichung

$$C_{14}H_{14}SO_4 + 6Br_2 = C_{14}H_8Br_6SO_4 + 6HBr,$$

so findet vollständige Lösung statt; nach dem Verdunsten des Äthers und des gebildeten Bromwasserstoffes, schließlich im Vakuum über Kalk vorgenommen, Waschen des Rückstandes mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Reaktion auf Bromwasserstoff, Trocknen und Umkrystallisieren aus heißem Alkohol bleiben farblose, prismenförmige Krystalle zurück, deren Schmelzpunkt zwischen 185 und 188° liegt.

Die Analyse lieferte Zahlen, welche für ein Dibrom-*p*-oxytolylsulfon stimmen.

I. 0·1024 *g* vakuumtrockene Substanz gaben nach Carius 0·0874 *g* AgBr und 0·052 *g* $BaSO_4$.

II. 0·1832 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten 0·1572 *g* AgBr und 0·095 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{12}Br_2SO_4$
	I	II	
Br	36·33	36·52	36·67
S	6·97	7·13	7·35

Dasselbe Bromderivat erhält man, wenn das Sulfon ohne Anwendung eines Lösungsmittels mit Brom im Überschusse behandelt wird.

4. Verhalten zu Salpetersäure.

Übergießt man *p*-Oxytolylsulfon mit verdünnter Salpetersäure (1 : 1) und erwärmt auf dem Wasserbad, so bildet sich unter reichlicher Entwicklung von Stickstoffdioxyd eine gelbe krystallinische Masse, welche nach dem Abfiltrieren, Waschen mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion, Trocknen und Umkrystallisieren aus Eisessig strahlenförmig gruppierte Prismen bildet. Die Bildung von Schwefelsäure deutet darauf hin, daß ein Teil des Sulfons zerlegt wird.

In heißem Wasser, Alkohol und Eisessig ist der Nitrokörper schwer, in den genannten Lösungsmitteln in der Kälte fast unlöslich. Der Schmelzpunkt des aus Eisessig, dann aus Alkohol umkrystallisierten Körpers liegt bei 222 bis 224°. Die Analyse ergab, daß sich ein Dinitro-*p*-oxytolylsulfon gebildet hat.

I. 0·2257 *g* vakuumtrockene Substanz lieferten nach Dumas 15·6 cm^3 N (feucht) bei 720 *mm* und 16°.

II. 0·1688 *g* vakuumtrockene Substanz gaben nach Carius 0·108 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{12}(NO_2)_2SO_4$
	I	II	
N	7·63	—	7·62
S	—	8·79	8·70

5. Verhalten zu Schwefelsäure bei 100°.

(Bildung von *p*-Oxytolylsulfondisulfonsäure.)

Wird ein Gewichtsteil fein gepulvertes Sulfon mit der zehnfachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure durch längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt (in einem bestimmten Fall 5 *g* Sulfon mit 50 *g* Schwefelsäure durch 2 Stunden), so tritt Lösung ein, ohne daß eine Gasentwicklung sich bemerkbar macht. Verdünnt man nach dem Erkalten mit Wasser

(im obigen Falle mit 100 cm^3), so scheidet sich eine weiße flockige Masse aus, welche man nach längerem Stehen abfiltriert. Der Rückstand wird in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung mit konzentrierter Salzsäure im Überschuß versetzt, worauf sich nach und nach zahlreiche und wohlausgebildete, nadelförmige Krystalle bilden. Dieselben werden abfiltriert, mit Salzsäure gewaschen und diese Behandlung (Lösen in Wasser, Ausfällen und Waschen mit Salzsäure) noch ein- bis zweimal wiederholt, bis die Krystalle keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr geben. Hierauf werden sie zunächst an der Luft getrocknet, dann, um geringe Mengen von noch vorhandener Salzsäure zu entfernen, längere Zeit im Vakuum über konzentrierter Natronlauge liegen gelassen. Die letzten Spuren von Chlorwasserstoff entweichen aber erst gleichzeitig mit vorhandenem Krystallwasser beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf 100°. Letzterer Umstand kann auch von Einfluß auf die Krystallwasserbestimmung sein, welche leicht etwas zu hoch ausfällt.

Die Abscheidung der vorliegenden Substanz mit konzentrierter Salzsäure, die »aussalzende« Wirkung derselben hat sich als sehr vorteilhaft erwiesen, wie dies auch jüngst O. N. Witt[1] in seiner Abhandlung »Zur Kenntnis der Naphtalinmonosulfosäuren« besonders hervorgehoben hat.

Wendet man oben statt konzentrierter Schwefelsäure Vitrolöl mit einem Gehalt von ungefähr 20% SO_3 an, so scheidet sich die weiße, aus feinen Nadeln bestehende Masse schon beim Erhitzen aus. Dieselbe wurde auf Tonplatten getrocknet und dann durch Fällen mit konzentrierter Salzsäure wie früher gereinigt. Sie stimmte mit der bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure erhaltenen überein, nur ist sie weniger rein.

Das Ergebnis der Analysen der hier in Frage kommenden Substanz und der von ihr gebildeten Salze, sowie die Art ihrer Entstehung führten zur Annahme, daß sich eine Disulfonsäure des *p*-Oxytolylsulfons gebildet hat, entsprechend der Formel $C_{14}H_{12}(SO_3H)_2SO_4$, wenn es auch nicht möglich

[1] Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 48. Jahrg. (1915), 743.

war, dieselbe vollkommen wasserfrei zu erhalten, sondern nur mit 1 Mol Krystallwasser. Dieses zu entfernen, gelang trotz zahlreicher Versuche nicht, es trat Zersetzung ein.

0·23 *g* lufttrockene Substanz[1] verloren im Vakuum über Schwefelsäure 0·0385 *g* Wasser; der Rückstand von 0·1915 *g* gab bei der Elementaranalyse nach Dennstedt 0·0610 *g* H_2O, 0·2595 *g* CO_2 und 0·2922 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{14}H_{14}S_3O_{10}+H_2O)+5H_2O$
$5H_2O$.....	16·74	16·49

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}S_3O_{10}+H_2O$
C	36·96	36·82
H	3·56	3·53
S	20·97	21·08

Von den Eigenschaften der analysierten Sulfonsäure seien erwähnt: Der Schmelzpunkt liegt zwischen 156 und 158°; in Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich, schwer löslich hingegen in Äther; mit Eisenchlorid gibt die wässerige Lösung eine rotviolette Färbung, welche auf Zusatz von Alkohol in eine rotbraune übergeht; mit neutralem Bleiacetat und mit Barytwasser erfolgt sofort keine Fällung, wohl aber mit Bleiessig.

Von den Salzen wurden untersucht: das Kaliumsalz, das Natriumsalz, die Barytsalze und ein Bleisalz.

Kaliumsalz. Eine konzentrierte wässerige Lösung der Säure wird in der Siedehitze mit Kaliumcarbonat vorsichtig neutralisiert. Beim Erkalten scheiden sich fast farblose Krystalle aus, welche bei starker Vergrößerung konzentrisch gruppierte Blättchen darstellen. Ihre wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung, welche durch Alkohol verschwindet.

0·3703 *g* lufttrockene Substanz gaben beim Trocknen bis 180° 0·0418 *g* H_2O ab; der Rückstand hinterließ nach Behandlung mit Schwefelsäure und Glühen 0·1532 *g* K_2SO_4.

[1] Die Prüfung der Substanz auf Cl-Ionen ergab ein negatives Resultat.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}.OH.OK(SO_3K)_2SO_2+4H_2O$
$4H_2O$.....	11·29	11·53

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}S_3O_{10}K_3$
K	20·91	21·23

Natriumsalz, in ähnlicher Weise wie das Kaliumsalz dargestellt, bildet farblose Krystalle, die unter dem Mikroskop als schiefe Prismen erscheinen. Mit Eisenchlorid gibt die wässerige Lösung dieselbe Reaktion wie das Kaliumsalz.

0·3 *g* lufttrockene Substanz verloren beim Trocknen auf 170 bis 180° 0·046 *g* Wasser und gaben nach Behandlung mit Schwefelsäure und Glühen 0·107 *g* Na_2SO_4.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}OH.ONa(SO_3Na)_2SO_2+5H_2O$
$5H_2O$.....	15·33	15·16

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}S_3O_{10}Na_3$
Na	13·62	13·68

Baryumsalze wurden auf dreierlei Wegen hergestellt: *a)* Durch Neutralisieren mit Baryumcarbonat, *b)* durch Fällung mit gesättigter Baryumacetatlösung im Überschuß und *c)* durch fraktionierte Fällung mit demselben Reagens.

a) Neutralisiert man die *p*-Oxytolylsulfondisulfonsäure mit Baryumcarbonat in der Siedehitze und filtriert, so scheiden sich beim Erkalten aus dem Filtrat warzenförmige Krystallaggregate ab, die, unter dem Mikroskop betrachtet, aus Prismen zusammengesetzt erscheinen.

Eine Krystallwasser- und Baryumbestimmung ergab, daß der größte Teil des Krystallwassers beim Trocknen auf 160° entweicht, ein geringer Teil bleibt noch zurück. Es gelang nicht denselben durch Trocknen bei höherer Temperatur auszutreiben, da bereits Zersetzung des Salzes eintritt.

0·2445 *g* lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 160° 0·035 *g* H_2O und hinterließen nach dem Glühen 0·1125 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{14}H_{10}.OH.Oba(SO_3)_2BaSO_2+H_2O)+6H_2O$
$6H_2O$	14·32	14·09

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}.OH.Oba(SO_3)_2BaSO_2+H_2O$
Ba	31·60	31·25

b) Versetzt man die wässerige Lösung der Sulfonsäure mit einer gesättigten Lösung von Baryumacetat im Überschuß, so entsteht ein weißer Niederschlag, welcher nach längerer Zeit unter dem Mikroskop deutlich krystallinisch erscheint. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen liefert er bei der Krystallwasser- und Baryumbestimmung Zahlen, welche einem Salze von der Zusammensetzung

$$[C_{14}H_{10}.OH.Oba(SO_3)_2BaSO_2+H_2O]+5^1/_2H_2O$$

entsprechen, das also im wesentlichen mit dem unter *a* erhaltenen übereinstimmt.

0·254 *g* lufttrockenes Salz verloren beim Trocknen auf 150° 0·032 *g* H_2O; der Rückstand lieferte 0·1182 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{14}H_{11}S_3O_{10}Baba+H_2O)+5^1/_2H_2O$
$5^1/_2H_2O$	12·60	13·06

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}S_3O_{10}Baba+H_2O$
Ba	31·33	31·25

c) 3 *g* *p*-Oxytolylsulfondisulfonsäure werden in 10 *cm*³ Wasser gelöst und mit 1 *cm*³ gesättigter Baryumacetatlösung versetzt. Der ausgeschiedene Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Wasser umkrystallisiert. Er stellt warzenförmige Krystallaggregate dar, welche aus zahlreichen Prismen zusammengesetzt erscheinen (Fraktion I).

Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung. Die lufttrockene Substanz entspricht ihrer Zusammensetzung nach der Formel $C_{14}H_{10}(OH)_2(SO_3)_2BaSO_2 + 6H_2O$. Von den 6 Molekülen Krystallwasser entweichen 5 beim Trocknen auf 180°, der Rest läßt sich nicht austreiben, ohne daß gleichzeitig Zersetzung des Salzes eintritt.

0·3028 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 180° 0·0394 *g* H_2O; der Rückstand lieferte 0·1042 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $[C_{14}H_{10}(OH)_2(SO_3)_2BaSO_2 + H_2O] + 5H_2O$
$5H_2O$	13·01	13·21

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}(OH)_2(SO_3)_2BaSO_2 + H_2O$
Ba	23·28	23·13

Das Filtrat von Fraktion I wurde wieder mit 1 *cm*³ Baryumazetatlösung versetzt, der gebildete Niederschlag (Fraktion II) abfiltriert, jedoch nicht weiter untersucht; zum Filtrat von II wurde nochmals 1 *cm*³ Baryumacetatlösung zugegeben und die entstandene Fällung (Fraktion III) abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet, worauf nach dem Umkrystallisieren aus Wasser einheitlich aussehende Prismen erhalten werden, welche in ihrer Zusammensetzung dem nach *a* und *b* erhaltenen Baryumsalz entsprechen.

0·2805 *g* lufttrockenes Salz verloren beim Trocknen auf 150° 0·037 *g* H_2O und lieferten 0·1285 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{14}H_{11}S_3O_{10}Ba\,ba + H_2O) + 5\frac{1}{2}H_2O$
$5\frac{1}{2}H_2O$	13·19	13·06

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}S_3O_{10}Ba\,ba + H_2O$
Ba	31·05	31·25

Bleisalz. Die konzentrierte, wässerige Lösung der Säure wird mit Bleiacetatlösung im Überschuß versetzt, worauf sich

nach einiger Zeit warzenförmige, in Wasser fast unlösliche Krystallaggregate ausscheiden, welche abfiltriert und gewaschen werden. Die Krystallwasser- und Bleibestimmung ergab Zahlen, welche der Formel $C_{14}H_{10}S_3O_{10}Pb_2 + 5H_2O$ entsprechen.

0·3453 *g* lufttrockenes Salz verloren bei 110° 0·0333 *g* H_2O und lieferten 0·2215 *g* $PbSO_4$.[1]

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}S_3O_{10}Pb_2 + 5H_2O$
$5H_2O$	9·64	9·60

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}S_3O_{10}Pb_2$
Pb	48·49	48·82

Beim Neutralisieren der Säure mit Bleicarbonat bildet sich ein Salz von gleicher Zusammensetzung; die Ausbeute ist aber wegen seiner Schwerlöslichkeit eine sehr schlechte.

Zum Schlusse der Beschreibung der *p*-Oxytolylsulfondisulfonsäure und ihrer Salze sei erwähnt, daß erstens daran gedacht wurde, ob es nicht richtiger wäre, an Stelle dieser Säure Mischkrystalle zwischen Kresolmono- und Kresoldisulfosäure anzunehmen, so daß der Substanz direkt die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}S_3O_{11} = C_7H_8SO_4 + C_7H_8S_2O_7$ zukommen würde und die Annahme eines ohne gleichzeitige Zersetzung nicht austreibbaren Krystallwassermoleküls unnötig wäre. $C_{14}H_{16}S_3O_{11}$ verlangt für C 36·82%, für H 3·53% und für S 21·08%. Die für die Salze erhaltenen Zahlen ließen sich mit Ausnahme des Bleisalzes damit annähernd in Einklang bringen. Der Versuch, durch fraktionierte Fällung mit Baryumacetat eine Zerlegung in Mono- und Disulfonsäure herbeizuführen, führte jedoch nicht zu glatten Zahlen, wie dies doch für die Barytsalze dieser Säuren nach den Angaben in der Literatur zu erwarten war. Fortfallen würde bei der

[1] Die Bleibestimmung wurde nach der Vorschrift Obermiller's, gegeben in seiner Arbeit »Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol«, ausgeführt [Berl. Ber., XL. Jahrgang, 1907, p. 3645).

Annahme von Mischkrystallen die auf den ersten Blick eigentümlich erscheinende Tatsache, daß von den zwei Hydroxylwasserstoffen außer beim Bleisalz immer nur einer durch Metall ersetzt wird; diese ist jedoch erklärlich, da es auch beim Ausgangsmaterial, dem Oxysulfon, der Fall ist und durch die bei verhältnismäßig niederer Temperatur durchgeführte Sulfonierung eine weitergehende Zersetzung kaum stattgefunden hat.

Zweitens wurde die Möglichkeit in Betracht gezogen, ob nicht in ähnlicher Weise, wie sich nach Sabatier und Mailhe aus dem *p*-Kresol unter Wasserstoffaustritt das dem *p*-Kresol korrespondierende Diphenylenoxyd bildet, aus dem *p*-Oxytolylsulfon eine *p*-Bikresoltrisulfonsäure entstanden ist. Die Säure hätte die empirische Formel $C_{14}H_{14}S_3O_{11}$ und die Konstitutionsformel

$$(SO_3H)(HO)(CH_3)C_6H_2 . C_6H(CH_3)(OH)(SO_3H)_2$$

und würde die homologe Verbindung der Biphenoltrisulfonsäure von Grieß[1] sein. Auch Moir[2] hat eine ähnliche Verbindung hergestellt. Die für die Bikresoltrisulfonsäure und ihre Salze berechneten Zahlen stimmen gut mit den hier tatsächlich gefundenen überein. Gegen die Bildung dieser Säure spricht jedoch, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf *p*-Oxytolylsulfon keine Gasentwicklung, weder Wasserstoff noch Schwefeldioxyd beobachtet werden konnte, wie dies doch der Fall hätte sein müssen, wenn die Reaktion im Sinne von Sabatier und Mailhe verlaufen wäre.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die hier angenommene Bildung einer *p*-Oxytolylsulfondisulfonsäure naheliegender und wahrscheinlicher ist; daher dieselbe auch beibehalten werden soll.

6. Verhalten zu Schwefelsäure bei 180.°

(Bildung von 4-Kresol-2, (oder 6-),3-Disulfonsäure.)

Erhitzt man 1 Gewichtsteil *p*-Oxytolylsulfon mit der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure im Ölbad

[1] Jahresbericht 1866, p. 462.

[2] Chem. Zentralbl., 1907, II., p. 1070.

auf 180° durch ungefähr eine Stunde, so bildet sich eine braun gefärbte Flüssigkeit, welche nach dem Verdünnen mit Wasser mit Äther ausgeschüttelt wird, um unzersetztes Sulfon zu entfernen. Die wässerige Lösung gibt nach dem Neutralisieren mit Baryumcarbonat eine Flüssigkeit, aus der sich nach dem Einengen auf dem Wasserbad und schließlich im Vakuum nadelförmige Krystalle abscheiden, welche in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung geben, die durch Alkohol nicht verändert wird. Die lufttrockenen Krystalle lieferten Zahlen, welche dem Baryumsalz der 4-Kresol-2(oder 6),3-Disulfonsäure entsprechen, das von Richter[1] beschrieben wurde.

0·1708 *g* lufttrockene Substanz gaben, auf 180° erhitzt, 0·0249 *g* H_2O ab und lieferten 0·0838 *g* $BaSO_4$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(CH_3)(OH)(SO_3)_2Ba + 4H_2O$
$4H_2O$	14·58	15·15

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(CH_3)(OH)(SO_3)_2Ba$
Ba	33·79	34·05

Auch die Angabe Richter's, daß die wässerige Lösung des Salzes durch Alkohol gefällt wird, trifft zu und ist wohl kein Zweifel, daß sich die 4-Kresol-2(oder 6),3-Disulfonsäure gebildet hat.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wird zuerst eine gegenüber der umständlichen Methode Tassinari's einfache Darstellungsweise für das Paraoxytolylsulfon (*p*-Dimethyloxysulfobenzid), im wesentlichen in der Einwirkung von Vitriolöl auf im Überschuß vorhandenes *p*-Kresol bestehend, angegeben. Als Nebenprodukte bilden sich dabei größere Mengen von 4-Kresol-3-Sulfonsäure, geringe Mengen von 4-Kresol-2-Sulfonsäure und wahrscheinlich Diparatolyloxyd. Im Anschluß an

[1] Ann., *230*, 322.

die Anführung der Analysen und Eigenschaften des *p*-Oxytolylsulfons wird versucht, die Konstitution und Bildungsweise desselben zu erklären.

Zur weiteren Charakteristik werden das Natriumsalz, das Acetyl- und Benzoylprodukt, das Dibrom-*p*-oxytolylsulfon und das Dinitro-*p*-oxytolylsulfon dargestellt und beschrieben.

Wichtig ist ferner das Verhalten, welches das vorliegende Sulfon gegenüber konzentrierter Schwefelsäure zeigt. Beim Erhitzen mit derselben auf 100° bildet sich eine *p*-Oxytolylsulfondisulfonsäure, welche mit einigen ihrer Salze untersucht wird; beim Erhitzen auf 180° findet Spaltung des Sulfons statt, es bildet sich die 4-Kresol-2 (oder 6), 3-Disulfonsäure.

Weitere Versuche sollen die Einwirkung von Vitriolöl auf *m*-Kresol unter den hier angegebenen Bedingungen zum Zwecke haben.

Ein Beitrag zur Frage der Überschreitungserscheinungen

Von

Gertrud Kornfeld

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der k. k. Deutschen Universität in Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Mai 1916)

I.

Die Übersättigungs- und Unterkaltungserscheinungen (es soll in der folgenden Arbeit nur von diesem Teil der Überschreitungserscheinungen die Rede sein) haben ein besonderes Merkmal gemeinsam: auch unter ganz identischen Bedingungen sind keine identischen Resultate zu erzielen. Eine unterkühlte Schmelze (oder übersättigte Lösung) kann, wenn von vornherein kein Krystall vorhanden war, bei den verschiedensten Temperaturen fest werden, meist um so leichter, je größer die Unterkühlung ist. Es gibt nun zwei Erklärungsmöglichkeiten dafür: man kann annehmen, daß in diesen Fällen wirklich unter gleichen Bedingungen nicht notwendig das Gleiche geschieht oder daß es nicht gelungen ist, wirklich gleiche Bedingungen herzustellen.

Die erstgenannte Auffassung ergab sich aus der kinetischen Molekulartheorie. Folgte doch daraus, daß identische Bedingungen (gleicher Druck, gleiche Temperatur usw.) nur identische Mittelwerte waren, die nur so lange identisch genannt werden konnten, als sie für eine sehr große Anzahl Moleküle in Betracht kamen, daß aber dadurch das Verhalten einzelner

Moleküle oder Molekülgruppen durchaus nicht eindeutig bestimmt war. Nahm man ferner an, daß die Krystallbildung von der Art des Zusammentreffens einzelner Moleküle oder Molekülgruppen abhing, so war damit ihre Regellosigkeit als Abhängigkeit vom Zufall erklärt. So hat Pfaundler[1] in einer Abhandlung »Lutte pour l'existence entre les molécules«[2] das Verhalten übersättigter Lösungen und unterkühlter Schmelzen erklärt: »Si l'on refroidit une solution saturée, la température moyenne des molécules diminue. Elle tombera donc, pour quelques-unes d'entre elles, plus bas que la limite au-dessous de laquelle est possible un arrangement cristallisé des molécules; comme il faut cependant un certain concours favorable des molécules, il se pourra qu'un temps assez considérable s'écoule avant que ledit concours s'effectue. Ce temps sera d'autant plus long au centre qu'il s'y trouvera moins de molécules ayant dépassé cette limite de basse température, c'est à dire que la solution sera moins refroidie ou sursaturée« und an einer anderen Stelle: »Si ces vues sont exactes, il est évident qu'on ne peut rien dire de précis sur la température où les solutions sursaturées commencent à cristalliser spontanément.« Auch de Coppet, dessen »Théorie de la Surfusion et de la Sursaturation«[3] zeitlich zwischen die beiden Arbeiten Pfaundler's fällt, hat die Frage in ähnlicher Weise behandelt.

Gegen diese Anschauungen ist nun später die zweite Erklärungsweise geltend gemacht worden. W. Ostwald hat in seinem Lehrbuche[4] eine ausführliche Darstellung der Untersuchungen im Gebiete der Übersättigungs- und Unterkaltungserscheinungen gegeben, die ihn zu dem Schlusse von dem Vorhandensein einer metastabilen Grenze geführt haben, einer Grenze also zwischen einem metastabilen Gebiet, wo eine Ausscheidung der festen Phase nur durch Keimwirkung zu erzielen ist, und einem labilen Gebiet, wo diese Ausscheidung

---

[1] Ann. Chim. et Phys., VIII, 137—142 (1876).

[2] Im Anschluß an die Schrift: »Der ‚Kampf ums Dasein' unter den Molekülen« erschienen [Pogg. Ann., Jubelband, 182—198 (1874)].

[3] Ann. Chim. et Phys., VI, 275—288 (1875).

[4] Lehrb. d. allg. Chem., II, *2*, 2. Aufl., 705—784.

spontan eintritt. Als Keim bezeichnet er einen Krystall der auszuscheidenden oder einer isomorphen Substanz; dieser Keim bewirkt in seiner übersättigten Lösung oder unterkühlten Schmelze sofortige Krystallisation und es ist Ostwald gelungen, die untere Grenze für die Größe verschiedener Keime experimentell zu ermitteln.[1] Die metastabile Grenze ist durch Druck, Temperatur und bei Lösungen auch noch durch die Konzentration und damit auch durch die Art der Oberfläche bestimmt. Eine Ausscheidung ohne Keimwirkung im metastabilen Gebiet wird dann nur dadurch hervorgerufen, daß an irgendeiner Stelle der Schmelze oder Lösung die Grenze überschritten wird, etwa durch Erschütterung Druck oder Temperatur (wenn auch nur momentan) Größen des labilen Gebiets werden oder eine Verunreinigung an einer Stelle eine Oberflächen- und Konzentrationsänderung hervorruft, die ebenfalls in das labile Gebiet führt.

Auf dieser Anschauung fußen auch die Arbeiten von Jaffé[2] und Füchtbauer.[3] Doch ist es in keinem Fall gelungen, die Lage der metastabilen Grenze wirklich festzustellen.

Jaffé hat mit Erfolg versucht, übersättigte Lösungen durch vielfache Filtration dauerhafter zu machen, d. h. die Zeitspanne zu verlängern, nach der sie bei konstanter Temperatur krystallisierten. Diese abfiltrierbaren Ursachen des Krystallisierens bezeichnet Jaffé als Keime und nimmt an, daß es winzige, in der Lösung noch erhaltene Kryställchen seien, die, durch ihre Kleinheit verhindert, direkt auslösend zu wirken, erst langsam wachsen müssen, um dann ihre Infektionswirkung zu äußern, also oft erst nach vielen Tagen. Dadurch, also durch die Langsamkeit seiner Wirkung, erscheint der Keim aber bei Jaffé eines integrierenden Bestandteils seines Begriffsinhalts beraubt.

Füchtbauer nimmt statt dieser Keime unlösliche Verunreinigungen an, deren Wirkung er dadurch erklärt, daß die metastabile Grenze auch bei unterkühlten Schmelzen durch die Art der Oberfläche bedingt sei. Bei seinen Versuchen mit

---

[1] Z. physik. Ch., *22*, 289—330 (1897).
[2] Z. physik. Ch., *43*, 565—594 (1903).
[3] Z. physik. Ch., *48*, 549—568 (1904).

Dinitrobenzol und Naphtalin, die in zugeschmolzenen Röhren erhitzt und dann langsam abgekühlt wurden, findet er für ein und dasselbe Röhrchen bei verschiedenen Schmelzungen fast den gleichen Erstarrungspunkt, für verschiedene Röhrchen aber einen ganz verschiedenen. Er nimmt danach an, daß das Erstarren immer von »lokalisierten Ursachen, nämlich von Teilchen irgend welcher Art« herrührt. Damit steht allerdings seine Beobachtung im Widerspruch, daß auch durch Destillation unter Ausschluß von Luftzutritt der Erstarrungspunkt nicht herabgesetzt werden konnte.

Es muß übrigens bemerkt werden, daß Ostwald die Möglichkeit nicht ausschloß, daß das metastabile Gebiet vom labilen nicht prinzipiell, sondern nur graduell verschieden sei, doch schien ihm diese Annahme nicht wahrscheinlich und die Gründe dafür wenig stichhaltig. Andrerseits ist auch vom Standpunkt der kinetischen Betrachtungsweise keineswegs von vornherein die Möglichkeit zu leugnen, daß eine solche metastabile Grenze tatsächlich vorhanden ist. Von de Coppet[1] rührt eine kinetische Erklärungsweise her, die den Fall vorsieht, daß die Wahrscheinlichkeitskurve einen plötzlichen steilen Verlauf nimmt, daß also der Wahrscheinlichkeitswert der spontanen Bildung von einer beträchtlichen Größe auf eine Größe herabsinkt, die nahe an Null liegt, während die beiden bezüglichen Temperaturen nur wenig voneinander verschieden sind. Doch ist, wie auch de Coppet betont hat, vorläufig noch bei keiner untersuchten Substanz die Nötigung eingetreten, einen solchen steilen Verlauf anzunehmen. Othmer[2] hat bei verschiedenen Substanzen die Abhängigkeit der Kernzahl von der Temperatur untersucht, ohne eine Unstetigkeit zu finden. Es ist auch sehr oft geglückt, in Gebieten, die als metastabil angesehen worden waren, spontane Krystallisation zu erzielen, wofür die von de Coppet mit Salol vorgenommenen Versuche ein Beispiel sind.

Nun sind aber zwei Ursachen hauptsächlich bei der spontanen Krystallisation wirksam: Erschütterung und Ver-

---

[1] Ann. Chim. et Phys., X. 457—527 (1907).

[2] Z. f. anorg. Ch., *91*, 209—247 (1915).

unreinigungen. Von S. W. Young sind zwei Arbeiten[1] erschienen, in denen der Erstarrungspunkt unterkühlten Wassers als Funktion der Stoßenergie festgestellt wird, und zwar ist bei geringer Unterkühlung eine ganz gewaltige Stoßenergie nötig. Trotzdem findet Young hie und da eine solche Krystallisation auch bei vollkommener Ruhe, was er selbst als Beweis dafür ansieht, daß die Erschütterung nicht allein maßgebend ist.[2] Für die Wirkung der Erschütterung gibt es zweifellos mehrere Erklärungsweisen, doch ist die bereits zitierte von Ostwald, ebenso wie eine ähnliche von Berkeley,[3] nicht widerlegbar, so daß also eine im »metastabilen« Gebiet durch Erschütterung hervorgerufene Krystallisation nicht als Beweis dafür gelten kann, daß dieses Gebiet nur ein labiles von relativ größerer Beständigkeit ist.

Die zweite Ursache ist die Verunreinigung durch kleine feste Partikel. Von Tammann[4] und Schaum[5] ist sie als Ursache festgestellt worden; letzterer meint eine Analogie zur Auslösung von Tropfen durch Staubteilchen bei übersättigten Dämpfen gefunden zu haben. Dagegen stellt Tammann die mit dem Mikroskop beobachtete Tatsache fest, »daß die Kerne durchaus nicht die Pulverkörnchen während ihrer Bildung bevorzugen, sondern die Kernbildung hauptsächlich zwischen denselben vor sich ging«. Dies deutet darauf hin, daß der Einfluß der Verunreinigungen nur ein mittelbarer ist und nur die Bedingungen für die Bewegungen der Moleküle ändert.

Eine eingehende Untersuchung des Einflusses unlöslicher Teilchen ist auch noch von S. W. Young[6] angestellt worden, der findet, daß dieser Einfluß um so größer ist, je größer und zahlreicher die Teilchen sind, daß er aber durch einen Zusatz,

---

[1] Journ. Am. Chem. Soc., *33*, 148—162 (1911), und mit van Sticklen zusammen: *35*, 1067—1078 (1913).

[2] »Oftentimes with some substances, what seem to bee wholly fortuitous cases of crystallisation, occur in liquids at rest, under such conditions that a very large mechanical shock would be required to accomplish the same result«.

[3] Earl of Berkeley, Phil. Mag. (6), *24*, 254—268 (1912).

[4] Z. physik. Ch., *25*, 441—479 (1898).

[5] Z. physik. Ch., *25*, 722—728 (1898).

[6] S. W. Young und R. I. Cross, Journ. Am. Chem. Soc., *33*, 1375 bis 1388 (1911).

der die Viskosität des unterkühlten Wassers vergrößert, herabgemindert wird. Young wirft dann noch die Frage auf, ob auch ohne einen solchen Anreiz, wie ihn unlösliche Teilchen anscheinend bieten, spontane Krystallisation erfolgen kann, und beantwortet sie bejahend. Die oft gefundene Tatsache aber, daß verschiedene Proben der gleichen unterkühlten Flüssigkeit unter identischen Bedingungen sich ganz verschieden verhalten, deutet er ebenfalls durch den Einfluß von Verunreinigungen bei den erstgenannten.

Zweck der vorliegenden Arbeit war nun, diese Deutung zu untersuchen und zu prüfen, ob tatsächlich, wie aus Füchtbauer's Untersuchungen hervorgeht, eine jede Probe sich verschieden von den anderen verhält und diese Individualität dauernd beibehält oder aber, ob dieses verschiedene Verhalten lediglich durch den Zufall hervorgerufen wird und keinerlei Bevorzugung stattfindet. Am wahrscheinlichsten war von vornherein die dritte Möglichkeit, daß beide Einflüsse, Zufall und Bevorzugung, einander überlagern, wobei es dann Aufgabe war, festzustellen, welcher Einfluß überragt.

II.

Als geeignetes Versuchsobjekt wurde, seiner großen Unterkühlungsfähigkeit wegen, das Salol gewählt. Dieses wurde, um dem Zufall genügend Spielraum zu geben, in eine große Anzahl von bezeichneten Röhrchen gefüllt, die zugeschmolzen und dann täglich beobachtet wurden. War der Inhalt eines Röhrchens erstarrt, so wurde er geschmolzen, die Nummer des Röhrchens notiert und letzteres dann wieder zu neuerlicher Beobachtung zu den anderen gegeben. Auf diese Weise konnte nach einem längeren Zeitraum festgestellt werden, wieviele Röhrchen bei einer großen Anzahl Krystallisationen gar nicht, wieviele einmal, wieviele zweimal usw. auskrystallisiert waren und inwieweit diese Verteilung einer wahrscheinlichen Verteilung durch den Zufall entsprach.[1] Ent-

[1] Eine Anwendung der statistischen Untersuchungsweise auf dieses Gebiet ist schon in der oben erwähnten Arbeit von Othmer enthalten, der untersuchte, inwieweit die Schwankungen der Kernzahl bei gleicher Temperatur den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit entsprachen.

sprach sie dieser einigermaßen, so konnte wohl angenommen werden, daß die Krystallisation nicht durch besondere Verunreinigungen hervorgerufen wurde, sondern im Sinne der Theorien Pfaundler's und de Coppet's spontan erfolgte. Allerdings gab es noch eine zweite, mir aber nicht plausibel erscheinende Möglichkeit: daß die gleichmäßige Verteilung der Krystallisationen über alle Röhrchen von der gleichmäßigen Verteilung unlöslicher Verunreinigungen über alle Röhrchen herrührte, wobei dann der verschiedene Zeitpunkt der Krystallisationen rätselhaft war; man müßte zu seiner Erklärung entweder wiederum eine kinetische Theorie heranziehen[1] oder auf die bereits erwähnten Keime von unbegrenzter Wirkungsdauer, die Jaffé vermutet hat, zurückgreifen.

Versuchsanordnung.

Die ursprünglich geplante Anzahl der Röhrchen war 1000. Es wurden 1000 Glasröhrchen, die an einem Ende zugeschmolzen waren und deren innere Weite etwa 0·3 *cm* betrug, zunächst mit schwefelsaurer Bichromatlösung gereinigt, dann bis zum Verschwinden der sauern Reaktion mit Wasser gespült, schließlich in destilliertem Wasser ausgekocht und im Exsikkator (mit der Öffnung nach unten) getrocknet. Die Röhrchen waren mit den Buchstaben *A, B, C, D, E, F, H, J, K, L* bezeichnet, und zwar umfaßte jeder Buchstabe die Zahlen 1 bis 100. Das Salol (Schmelzpunkt 41°) wurde im Wasserbad geschmolzen, und zwar nicht über 56°, filtriert und annähernd gleiche Mengen mit einer Kapillarpipette eingefüllt. Die Röhrchen wurden gleich zugeschmolzen, wobei die Schmelzstelle in solchem Abstand vom Inhalt des Röhrchens gewählt wurde, daß dieser nicht merklich erwärmt wurde. Noch muß ein Versehen erwähnt werden, das bewirkte, daß nicht 1000, sondern zweimal 500 Röhrchen von verschiedenem Verhalten zur Beobachtung kamen: Vor dem Einfüllen der Röhrchen *F* bis *L* stieg nämlich die Temperatur des Wasserbades auf etwa 70°, was zur Folge hatte, daß die Unterkühlungsfähigkeit bei den

[1] Young, Journ. Am. Chem. Soc., *33*, 1375—1388 (1911).

erwähnten Röhrchen vergrößert wurde[1] und sie daher gesondert beobachtet werden mußten.

Nach dem Schmelzen wurden die Röhrchen eine halbe Stunde im Wasserbad (zwischen 49 und 51°) erwärmt und dann zur Beobachtung bei Zimmertemperatur hingelegt. Da die Schwankungen der Temperatur aber zu groß waren, um ein einheitliches Bild zu geben, wurden die Röhrchen in Drahtgestellen in einen elektrisch einregulierten Glasthermostaten von 25° gehängt. Einmal täglich, und zwar stets ungefähr zur selben Stunde, wurden die erstarrten Röhrchen herausgenommen, notiert, eine halbe Stunde im Wasserbad zwischen 49 und 51° geschmolzen und wieder in den Thermostaten gehängt. Röhrchen, die etwa inzwischen erstarrt waren, wurden notiert und erst am nächsten Tag geschmolzen. Die Beobachtung dauerte 32 Tage.

Die Schicksale jedes Röhrchens, dessen Inhalt auskrystallisierte, sind in den folgenden Tabellen (1 bis 4, 8 bis 10) verzeichnet, und zwar bedeuten die einzelnen Tagesangaben die Tage des Erstarrens vom Beginn der Beobachtung gerechnet. (1) hinter dem Datum bedeutet, daß das Röhrchen am selben Tage notiert und geschmolzen wurde, (2) bedeutet, daß das Röhrchen an diesem Tage bloß notiert, aber erst am nächsten geschmolzen wurde. Nach dem Schmelzen verhielten sich die Röhrchen zweifellos anders als die isotherm aufbewahrten. War daher ein Röhrchen am Tage nach dem Schmelzen wieder erstarrt, so wurde dieses Auskrystallisieren nicht gezählt, sondern mit dem vom vorigen Tage zusammengezogen, was in den Tabellen durch die Klammer um die beiden Daten ausgedrückt wurde.

Die Ergebnisse und ihre Erörterungen.

Es sei zunächst die Serie *A* bis *E* betrachtet. Von den ursprünglichen 500 Stück waren 16 im Laufe der Untersuchung

---

[1] De Coppet hat ebenfalls beim Salol diese Beobachtung gemacht, die auch bei anderen Substanzen gemacht wurde; beim Salol, das in der Hitze nicht beständig ist, erscheint die Erklärung sehr naheliegend, daß die Zersetzungsprodukte nicht nur den Schmelzpunkt herabsetzen, sondern auch die Unterkühlungsfähigkeit steigern, was ja erwiesenermaßen viele lösliche Zusätze tun.

zerbrochen, so daß nur **484** zur Beobachtung blieben. Davon waren bei 25° in 32 Tagen **244** gar nicht, **127** einmal, **69** zweimal, **24** dreimal und **20** mehr als dreimal auskrystallisiert. Schaltet man nun diese letztere Gruppe von vornherein als »bevorzugt« aus, nimmt also bei diesen Röhrchen die Wirkung von unlöslichen Partikeln an, so bleiben noch **464** Stück, bei denen **337** Krystallisationen in der oben angeführten Weise verteilt waren.

Tabelle 1.

Gruppe *A* bis *E*.

Röhrchen, die einmal während der Beobachtungszeit krystallisierten.

Nr.	Tag der Krystallisation	Nr.	Tag der Krystallisation	Nr.	Tag der Krystallisation
A 5	29. (1)	*A* 76	10. (1)	*B* 76	10. (1)
A 6	28. (1)	*A* 79	17. (1)	*B* 77	22. (1)
A 8	22. (1)	*A* 81	12. (1)	*B* 80	15. (1)
A 13	12. (2)	*A* 93	4. (1)	*B* 91	3. (1)
A 17	17. (1)	*A* 94	5. (1)	*B* 94	9. (2)
A 23	7. (2)	*B* 1	3. (1)	*B* 99	16. (1)
A 24	26. (1)	*B* 5	21. (1)	*C* 18	31. (1)
A 29	26. (1)	*B* 12	3. (1)	*C* 20	31. (1)
A 32	25. (1)	*B* 17	[29. (1), 30. (1)]	*C* 22	1. (1)
A 37	8. (1)	*B* 18	1. (1)	*C* 24	22. (1)
A 38	11. (2)	*B* 19	10. (2)	*C* 25	1. (1)
A 44	26. (1)	*B* 20	8. (1)	*C* 32	5. (1)
A 45	32. (1)	*B* 21	10. (1)	*C* 34	7. (2)
A 46	21. (1)	*B* 23	19. (1)	*C* 37	23. (1)
A 48	7. (1)	*B* 28	24. (1)	*C* 38	8. (1)
A 55	4. (1)	*B* 30	5. (1)	*C* 45	13. (1)
A 56	5. (1)	*B* 34	7. (1)	*C* 47	5. (1)
A 58	3. (1)	*B* 37	29. (1)	*C* 50	3. (1)
A 59	22. (1)	*B* 40	18. (1)	*C* 53	8. (1)
A 67	21. (1)	*B* 42	6. (1)	*C* 54	14. (1)
A 70	20. (1)	*B* 45	13. (1)	*C* 55	16. (1)
A 71	15. (1)	*B* 51	6. (2)	*C* 56	30. (2)
A 73	27. (1)	*B* 55	4. (1)	*C* 61	15. (1)
A 74	7. (1)	*B* 59	2. (1)	*C* 71	4. (1)
A 75	5. (1)	*B* 71	17. (1)	*C* 73	19. (1)

Nr.	Tag der Krystallisation	Nr.	Tag der Krystallisation	Nr.	Tag der Krystallisation
C 75	17. (1)	*D* 34	10. (1)	*E* 49	10. (1)
C 76	1. (1)	*D* 50	17. (1)	*E* 50	1. (1)
C 81	15. (1)	*D* 55	29. (1)	*E* 53	28. (1)
C 86	15. (1)	*D* 81	12. (1)	*E* 59	23. (1)
C 88	3. (1)	*D* 84	8. (1)	*E* 63	28. (1)
C 89	23. (2)	*D* 88	2. (1)	*E* 66	16. (1)
C 94	7. (2)	*D* 97	28. (1)	*E* 70	17. (1)
C 95	30. (1)	*E* 1	5. (1)	*E* 73	2. (1)
C 99	23. (1)	*E* 2	13. (1)	*E* 76	24. (1)
D 5	4. (1)	*E* 3	6. (1)	*E* 77	30. (1)
D 8	4. (1)	*E* 9	14. (2)	*E* 79	12. (1)
D 10	32. (1)	*E* 18	22. (2)	*E* 83	24. (1)
D 16	1. (1)	*E* 24	8. (1)	*E* 85	1. (1)
D 23	9. (1)	*E* 31	20. (1)	*E* 92	18. (1)
D 29	20. (1)	*E* 35	7. (1)	*E* 94	2. (1)
D 30	19. (1)	*E* 37	9. (1)	*E* 99	15. (1)
D 31	22. (2)	*E* 42	19. (1)		
D 33	14. (1)	*E* 44	23. (1)		

Tabelle 2.

Gruppe *A* bis *E*.

Röhrchen, die zweimal während der Beobachtungszeit krystallisierten.

Nr.	Tag der		Nr.	Tag der	
	1. Krystallis.	2. Krystallis.		1. Krystallis.	2. Krystallis.
A 3	12. (1)	30. (2)	*A* 47	12. (1)	21. (1)
A 9	1. (1)	26. (1)	*A* 49	1. (2)	21. (1)
A 12	2. (2)	7. (1)	*A* 50	2. (1)	9. (1)
A 15	2. (1)	12. (1)	*A* 53	8. (1)	31. (1)
A 25	12. (1)	20. (1)	*A* 57	12. (1)	29. (1)
A 26	7. (2)	13. (1)	*A* 61	6. (1)	21. (2)
A 27	2. (1)	12. (1)	*A* 72	5. (1)	31. (1)
A 30	6. (1)	32. (1)	*A* 83	12. (2)	25. (1)
A 34	18. (1)	27. (1)	*A* 95	7. (2)	16. (1)
A 36	11. (1)	21. (1)	*A* 98	5. (1)	9. (1)
A 39	9. (1)	31. (1)	*A* 99	12. (1)	28. (2)
A 43	12. (2)	20. (2)	*A* 100	3. (1)	8. (1)

Nr.	Tag der	
	1. Krystallis.	2. Krystallis.
B 3	4. (1)	19. (1)
B 7	11. (1)	16. (1)
B 10	[11.(1), 12.(1)]	17. (1)
B 14	2. (1)	[3.(2), 5.(1)]
B 32	5. (1)	[24.(2), 26.(2)]
B 33	11. (1)	20. (1)
B 41	18. (2)	32. (1)
B 50	6. (1)	20. (1)
B 54	3. (1)	25. (1)
B 57	5. (1)	30. (1)
B 58	[17.(1), 18.(1)]	24. (1)
B 64	5. (1)	9. (1)
B 66	5. (1)	9. (1)
B 72	2. (1)	28. (1)
B 74	15. (2)	26. (1)
B 82	1. (1)	17. (1)
B 86	10. (1)	32. (1)
B 87	5. (1)	12. (1)
B 89	5. (1)	9. (1)
C 2	1. (1)	15. (1)
C 3	15. (1)	24. (1)
C 6	5. (1)	19. (1)
C 9	12. (1)	[29.(1), 30.(1)]
C 19	14. (1)	[30.(1), 31.(1)]
C 40	2. (1)	29. (1)
C 43	13. (1)	24. (1)
C 72	14. (2)	24. (1)
C 79	1. (1)	13. (1)
C 92	4. (1)	25. (1)
C 93	7. (1)	21. (1)
D 2	1. (1)	24. (1)
D 7	5. (1)	10. (1)
D 18	12. (1)	15. (1)
D 42	8. (1)	10. (1)
D 52	1. (1)	17. (1)
D 63	8. (1)	13. (1)
D 66	14. (1)	24. (1)
E 8	5. (1)	25. (1)
E 32	15. (1)	20. (1)
E 38	16. (1)	20. (1)
E 47	11. (1)	32. (1)
E 51	16. (1)	22. (1)
E 74	6. (2)	25. (1)
E 84	6. (1)	13. (1)
E 91	15. (1)	26. (1)

Tabelle 3.

Gruppe *A* bis *E*.

Röhrchen, die dreimal während der Beobachtungszeit krystallisierten.

Nr.	Tag der		
	1. Krystallisation	2. Krystallisation	3. Krystallisation
A 11	16. (1)	20. (1)	22. (1)
A 16	5. (1)	25. (1)	31. (1)
A 20	8. (1)	16. (1)	22. (1)

Nr.	Tag der		
	1. Krystallisation	2. Krystallisation	3. Krystallisation
A 33	7. (1)	15. (1)	27. (1)
A 42	4. (2)	10. (1)	26. (1)
A 60	10. (1)	13. (1)	21. (2)
A 63	1. (1)	3. (1)	5. (1)
A 89	2. (1)	16. (1)	30. (1)
B 8	6. (2)	18. (1)	30. (1)
B 15	6. (2)	15. (1)	32. (1)
B 35	1. (1)	14. (1)	27. (1)
C 12	1. (1)	14. (1)	21. (1)
C 51	10. (1)	25. (1)	30. (1)
C 57	7. (1)	9. (1)	24. (1)
C 66	1. (1)	4. (1)	[8. (1), 9. (1)]
C 70	5. (2)	13. (1)	30. (1)
D 4	1. (1)	14. (2)	20. (1)
D 79	[1. (1), 2. (1)]	24. (1)	28. (1)
D 85	4. (1)	8. (1)	17. (1)
E 10	6. (1)	16. (1)	27. (1)
E 36	4. (1)	14. (1)	24. (1)
E 40	8. (1)	11. (1)	26. (1)
E 61	9. (1)	19. (1)	[23. (1), 24. (1), 25. (1)]
E 98	4. (1)	13. (1)	22. (1)

Tabelle 4.

Gruppe *A* bis *E*.

Röhrchen, die mehr als dreimal während der Beobachtungszeit krystallisierten.

Nr.	Tag der 1. Krystallisation	Tag der 2. Krystallisation
A 2	1. (1)	12. (1)
A 4	2. (1)	8. (1)
A 10	1. (1)	10. (1)
A 52	3. (1)	12. (1)

Nr.	Tag der 1. Krystallisation	Tag der 2. Krystallisation
A 65	6. (1)	8. (1)
A 92	[3. (1), 4. (1), 5. (1)]	[9. (1), 10. (1), 11. (1), 12. (1)]
A 96	1. (1)	4. (1)
B 4	3. (1)	14. (2)
B 13	5. (1)	10. (1)
B 84	5. (1)	16. (1)
B 85	[1. (1), 2. (1)]	9. (1)
C 30	2. (1)	5. (1)
C 67	3. (1)	11. (1)
D 12	6. (1)	9. (1)
D 36	6. (1)	11. (1)
E 5	6. (1)	14. (1)
E 7	6. (1)	10. (1)
E 68	9. (1)	15. (1)
E 69	3. (1)	8. (1)
E 82	2. (1)	4. (1)

Nr.	Tag der 3. Krystallisation	Tag der 4. Krystallisat.
A 2	19. (1)	[20. (1), (2)]
A 4	19. (1)	30. (1)
A 10	16. (1)	21. (1)
A 52	15. (1)	18. (1)
A 65	[11. (1), 12. (1), 13. (1)]	29. (1)
A 92	[14. (1), 15. (1), 16. (1), 17. (1), 18. (1)]	19. (2)
A 96	8. (1)	21. (1)
B 4	19. (1)	21. (1)
B 13	24. (1)	32. (1)
B 84	18. (1)	22. (1)
B 85	14. (1)	21. (1)
C 30	8. (1)	19. (2)
C 67	19. (1)	25. (1)
D 12	12. (1)	22. (1)
D 36	19. (1)	29. (1)
E 5	19. (1)	30. (1)
E 7	18. (1)	30. (1)
E 68	23. (1)	[25. (1), 26. (1), 27. (1)]
E 69	15. (1)	24. (1)
E 82	[7. (1), 8. (1), 9. (1), 10. (1)]	13. (1)

Nr.	Tag der			
	5. Krystallisation	6. Krystallisation	7. Krystallisation	8. Krystallisation
A 2	31. (1)	—	—	—
A 4	—	—	—	—
A 10	—	—	—	—
A 52	22. (1)	—	—	—
A 65	—	—	—	—
A 92	[22.(1), 23.(1), 24.(1)]	[26.(1), 27.(1), 28.(1)]	30. (1)	32. (1)
A 96	—	—	—	—
B 4	32. (1)	—	—	—
B 13	—	—	—	—
B 84	—	—	—	—
B 85	25. (1)	—	—	—
C 30	—	—	—	—
C 67	—	—	—	—
D 12	26. (1)	—	—	—
D 36	—	—	—	—
E 5	—	—	—	—
E 7	—	—	—	—
E 68	31. (1)	—	—	—
E 69	—	—	—	—
E 82	15. (1)	2. (1	24. (1)	26. (1)

Es galt nun zu prüfen, ob diese Verteilung der durchschnittlichen Wahrscheinlichkeit entspricht, wenn man alle Röhrchen als gleichberechtigt ansieht. Dann ist die Wahrscheinlichkeit w für den Fall, daß von N Röhrchen bei k Krystallisationen p Röhrchen überhaupt nicht, dagegen alle $N-p$ Röhrchen krystallisieren (wobei es sich nicht etwa um p bestimmte handelt):

$$w = \binom{N}{p}\left(\frac{N-p}{N}\right)^k \sum_{\lambda=0}^{\lambda=N-p}(-1)^{\lambda}\binom{N-p}{\lambda}\left(\frac{N-p-\lambda}{N-p}\right)^k \text{ [1]}$$

und der wahrscheinliche Durchschnittswert D für p ergibt sich daraus:

---

[1] Diese und die folgende Formel wurden mir von Herrn Prof. Frank angegeben; ihm und Herrn Assistenten Winternitz bin ich für ihre überaus wertvolle Hilfe bei diesen Überlegungen zu großem Dank verpflichtet.

$$D = \sum_{p=N-k}^{p=N-1} p \binom{N}{p} \left(\frac{N-p}{N}\right)^k \sum_{\lambda=0}^{\lambda=N-p} (-1)^\lambda \binom{N-p}{\lambda} \left(\frac{N-p-\lambda}{N-p}\right)^k.$$

Bei den großen Zahlen, die hier für N und k einzusetzen sind ($N = 464$ und $k = 337$), wäre es jedoch sehr umständlich, die Formel, insbesondere die Summation nach $(-1)^\lambda$, tatsächlich auszurechnen, und da ferner auch keine genügend genaue Näherungsformel gefunden wurde, schien es am besten, den wahrscheinlichen Durchschnittswert auf experimentellem Wege zu ermitteln.

Es wurden zu diesem Zwecke **464** gleiche Kupfermünzen (Zweihellerstücke) mit gravierten Zahlen bezeichnet, in einen Beutel gegeben und geschüttelt. Dann wurde eine Münze gezogen, notiert und wieder zurückgegeben, darauf wurde wieder geschüttelt, wieder gezogen usw. Nachdem **337** Züge in dieser Weise ausgeführt waren, hatte man eine der erwähnten Krystallisationsserie vergleichbare Serie erhalten. Zur Erlangung von Durchschnittswerten wurden **10** derartige Serien veranstaltet, also im ganzen 3370 Züge getan. Die Resultate dieser 10 Serien finden sich in Tabelle 5 verzeichnet. Daß 10 Serien zur Gewinnung der Durchschnittszahlen hier genügten, erhellt daraus, daß aus den ersten 5 Serien allein fast die gleichen Durchschnittswerte sich ergeben. Vergleicht man nun die maximalen Abweichungen von diesen Durchschnittswerten mit den Abweichungen, die die bei den Röhrchen gefundenen Werte von den Durchschnittszahlen aufweisen, so zeigt es sich, daß letztere Abweichungen nur wenig größer sind. Immerhin könnte man aus der etwas zu großen Zahl der niemals auskrystallisierten und der zu kleinen Zahl der nur einmal auskrystallisierten schließen, daß noch irgend welche »bevorzugte« Röhrchen darunter sind. Nimmt man aber an, daß unter den dreimal auskrystallisierten Röhrchen etwa 10 bevorzugte sind, so werden sofort die Abweichungen entsprechend, ja teilweise kleiner als die maximalen Abweichungen der Versuchsserien. Es sind somit von **484** Röhrchen (da man die gleich als »bevorzugt« abgelehnten 20 Röhrchen dazuzählen muß) **240** Stück, also fast genau die Hälfte,

ausgefallen und nur **30 Stück,** also ein Sechzehntel, haben sich als bevorzugt erwiesen. Die übrigen Röhrchen sind als gleichberechtigt anzusehen, obzwar sie, wie aus den Tabellen 1 bis 4 erhellt, innerhalb der 32 Tage zu den verschiedensten Zeiten ausgefallen sind. Bei dem weiteren Versuch, eine Übersicht darüber zu gewinnen, wie die Zahl der Krystallisationen der Zeit nach verteilt war, wieviel Krystallisationen also täglich vorkamen, mußten die bevorzugten Röhrchen weggelassen werden, also alle, die mehr als dreimal auskrystallisiert waren und von denen, die dreimal auskrystallisiert waren, 10 Stück. Da aber nicht festzustellen war, welche dies waren, wurden alle weggelassen, die dreimal ausgefallen waren. Es sind dann 337 — dreimal 24 Krystallisationen auf 32 Tage zu verteilen, die tägliche Durchschnittszahl beträgt also $\frac{265}{32} = 8 \cdot 3$.[1] Wie aus Tabelle 6 hervorgeht, sind die täglichen Abweichungen von dieser Zahl sehr groß; es ist also wohl anzunehmen, daß bei der kleinen Anzahl der täglichen Krystallisation die Zahl der zum Krystallisieren angesetztzen Röhrchen noch vielmal größer hätte sein müssen, um täglich eine der Durchschnittszahl ähnliche Zahl zu erhalten.

Es ist auch möglich, daß noch ein variabler Einfluß tätig war, wie etwa die Belichtung. An mechanische Störungen von außen ist hier nicht zu denken, denn das Salol befindet sich bei 25° in einem Gebiet, wo offenbar nur durch sehr starke Stöße eine Krystallisation bewirkt werden kann — noch so heftiges Schütteln mit der Hand hatte gar keinen Effekt.[2] Es muß übrigens bemerkt werden, daß das Sinken der täglichen Durchschnittszahl mit der Zeit, wie es in Tabelle 6 ausgedrückt ist, wohl nur zufällig war, denn am 34. Tag (der hier nicht mehr vermerkt ist, da die Rechnung nach dem 32. eingesetzt hatte) war die Zahl wieder 14, also so hoch, wie sie nach

---

[1] Im Sinne der Auffassung von Tammann (l. c.) ist diese Zahl als Geschwindigkeit der Kernbildung aufzufassen; denn da diese und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Krystallisation beim Salol in der Größenordnung verschieden sind, kommt die letztere bei dieser Versuchsanordnung gar nicht zum Ausdruck.

[2] Diese Beobachtung ist auch bereits von de Coppet gemacht worden.

dem 12. Tag überhaupt nicht mehr gewesen war. Gleich nachher wurde noch eine 16tägige Beobachtung bei 30° (siehe Tabelle 7) angeschlossen, um zu sehen, ob die Temperatur in dem Gebiet einen merklichen Einfluß hat. Dies muß verneint werden, denn die tägliche Durchschnittszahl **6·3**, die sich aus Tabelle 7 ergibt, muß in Anbetracht der großen täglichen Schwankungen als ähnlich der aus Tabelle 6 sich ergebenden Zahl **8·3** angesehen werden.

Tabelle 5.

Serien zu 337 Zügen $N = 464$	0 mal	1 mal	2 mal	3 mal	4 mal	5 mal
I.	218	173	58	12	3	0
II.	224	156	73	9	2	0
III.	227	155	67	12	3	0
IV.	219	171	57	16	1	0
V.	222	168	58	12	3	1
VI.	211	179	65	8	1	0
VII.	225	165	54	16	4	0
VIII.	236	151	51	21	4	1
IX.	213	178	62	9	2	0
X.	234	145	68	13	3	1
Summe.....	2229	1651	613	128	26	3
Durchschnitt	223	165	61	13	2 bis 3	0 bis 1
Maximale Abweichung davon.....	+13	−20	+12	+ 7		
Röhrchenserie *A* bis *E*...	244	127	69	24		
Abweichung vom Durchschnitt	+21	−38	+ 8	+11		

Tabelle 6.

Gruppe *A* bis *E*.

Beobachtung bei 25°.

Tag	Zahl der Krystallisationen	Tag	Zahl der Krystallisationen	Tag	Zahl der Krystallisationen
1.	14	12.	16	23.	5
2.	11	13.	7	24.	10
3.	9	14.	7	25.	6
4.	8	15.	12	26.	5
5.	18	16.	7	27.	2
6.	8	17.	11	28.	6
7.	11	18.	4	29.	7
8.	10	19.	6	30.	7
9.	9	20.	8	31.	6
10.	9	21.	7	32.	6
11.	6	22.	7		

Tabelle 7.

Gruppe *A* bis *E*.

Beobachtung bei 30°.

Tag	Zahl der Krystallisationen	Tag	Zahl der Krystallisationen
1.	2	9.	4
2.	10	10.	13
3.	5	11.	8
4.	8	12.	6
5.	2	13.	8
6.	4	14.	10
7.	3	15.	4
8.	10	16.	4

Was nun die zweiten 500 Röhrchen anbelangt, von denen oben angenommen wurde, daß ihre Unterkühlungsfähigkeit durch die Anwesenheit löslicher Zersetzungsprodukte gesteigert wurde, so war die Zahl der Krystallisationen während der 32 Tage bedeutend kleiner. Von den ursprünglichen 500 Stück waren 9 zerbrochen, so daß nur **491** in Betracht kamen; weiter mußten hier schon eben wegen der viel kleineren Zahl der Krystallisationen die dreimal auskrystallisierten von vornherein als »bevorzugt« ausgeschieden werden. Es waren dies 11 Stück (6 waren dreimal und 5 mehr als dreimal auskrystallisiert), so daß für den Berechnungsversuch **480** Stück blieben; davon waren **68** einmal und **27** zweimal auskrystallisiert, es waren also **122** Krystallisationen vorgekommen, demgemäß beim Münzenversuch **122** Züge zu tun. Das Resultat, das die 10 Serien lieferten, erhellt aus Tabelle 11. Wieder muß man vorsichtshalber annehmen, daß von den zweimal auskrystallisierten noch etwa 12 bevorzugt waren; mit den 11 früher bereits ausgeschalteten sind das **23** Stück von **480** Stück, also ein Zweiundzwanzigstel, die sich als bevorzugt gezeigt haben, während **106** Stück, also mehr als ein Fünftel, auskrystallisiert waren. Für die Berechnung der täglichen Durchschnittszahl wurden hier auch alle, die zweimal auskrystallisiert waren, weggelassen. Sie ergibt sich zu $\frac{122-54}{32} = \mathbf{2 \cdot 1}$. Die Abweichungen von dieser Zahl ergeben sich aus Tabelle 12. Aus Tabelle 13 ergibt sich bei 30° die Durchschnittszahl **2·2**, wiederum ein Beweis dafür, daß die Temperatur in diesem Gebiet keinen bedeutenden Einfluß hat.[1]

Erwähnt mag noch werden, daß die Krystallisationen, die zufällig gerade beobachtet wurden, teils am Boden des Röhrchens, teils an der Grenze gegen den Luftraum und teils auch in der Mitte der Flüssigkeit begannen.

---

[1] Dabei ist ihre Konstanz vorausgesetzt. Schwankungen der Temperatur scheinen einen ziemlich bedeutenden Einfluß zu haben, wie beim Abstellen des Thermoregulators beobachtet wurde.

Tabelle 8.

Gruppe *F* bis *L*.

Röhrchen, die einmal während der Beobachtungszeit krystallisierten.

Nr.	Tag der Krystallisation	Nr.	Tag der Krystallisation	Nr.	Tag der Krystallisation
F 1	17. (1)	*H* 100	10. (1)	*L* 42	2. (1)
F 2	12. (1)	*J* 9	5. (1)	*L* 47	16. (1)
F 6	32. (1)	*J* 45	9. (1)	*L* 53	3. (1)
F 11	15. (1)	*J* 50	3. (1)	*L* 56	3. (1)
F 17	[16. (1), 17. (1)]	*J* 89	5. (1)	*L* 59	10. (2)
F 19	7. (1)	*J* 94	24. (1)	*L* 62	24. (1)
F 24	22. (1)	*K* 13	1. (1)	*L* 68	11. (1)
F 27	11. (1)	*K* 19	5. (1)	*L* 72	5. (1)
F 36	19. (1)	*K* 26	2. (1)	*L* 73	4. (1)
F 40	1. (1)	*K* 30	1. (1)	*L* 78	2. (1)
F 48	15. (1)	*K* 39	3. (1)	*L* 90	[21. (1), 22. (1)]
F 52	16. (1)	*K* 47	3. (1)	*L* 94	15. (1)
F 57	32. (1)	*K* 51	12. (1)		
F 58	4. (1)	*K* 56	28. (1)		
F 62	13. (1)	*K* 60	4. (1)		
F 65	23. (1)	*K* 82	6. (1)		
F 67	24. (1)	*K* 84	18. (1)		
F 68	2. (1)	*K* 89	13. (1)		
F 74	[5. (2), 6. (2)]	*K* 93	23. (1)		
F 90	5. (1)	*L* 6	3. (1)		
H 2	24. (1)	*L* 11	19. (1)		
H 19	21. (1)	*L* 16	3. (1)		
H 25	20. (1)	*L* 22	15. (1)		
H 28	2. (1)	*L* 26	11. (1)		
H 45	13. (1)	*L* 29	24. (1)		
H 46	16. (1)	*L* 31	32. (1)		
H 73	10. (1)	*L* 35	23. (1)		
H 97	14. (1)	*L* 40	21. (1)		

Tabelle 9.

Gruppe *F* bis *L*.

Röhrchen, die zweimal während der Beobachtungszeit krystallisierten.

Nr.	Tag der	
	1. Krystallisation	2. Krystallisation
F 4	19. (1)	25. (1)
F 10	5. (1)	12. (1)
F 43	11. (1)	24. (1)
F 55	6. (1)	11. (1)
F 59	18. (1)	32. (1)
F 78	13. (1)	24. (1)
F 80	2. (1)	15. (1)
F 88	[1. (1), 2. (1)]	16. (1)
H 9	28. (2)	31. (1)
H 18	1. (1)	12. (1)
H 69	[14.(1), 15.(1)]	32. (1)
H 76	2. (1)	[16.(1), 17.(1)]
H 90	7. (1)	19. (1)
J 8	2. (1)	5. (1)
J 41	20. (1)	32. (1)
J 49	3. (1)	15. (1)
J 97	8. (1)	14. (1)
J 98	2. (1)	30. (1)
J 99	12. (1)	21. (1)
K 9	1. (1)	10. (1)
K 14	6. (1)	31. (1)
K 22	[14.(1), 15.(1)]	20. (1)
K 94	3. (1)	18. (1)
L 18	2. (1)	21. (1)
L 23	24. (1)	29. (1)
L 52	18. (1)	19. (2)
L 81	5. (2)	20. (1)

Tabelle 10.

Gruppe *F* bis *L*.

Röhrchen, die mehr als zweimal während der Beobachtungszeit krystallisierten.

Nr.	Tag der								
	1. Krystallisation	2. Krystallisation	3. Krystallisation	4. Krystallisation	5. Krystallisation	6. Krystallisation	7. Krystallisation	8. Krystallisation	9. Krystallisation
F 3	7. (1)	14. (1)	28. (1)	–	–	–	–	–	–
F 83	10. (1)	11. (2)	21. (1)	–	–	–	–	–	–
F 85	1. (1)	7. (1)	9. (1)	–	–	–	–	–	–
H 32	1. (1)	14. (1)	16. (1)	18. (1)	20. (1)	23. (1)	25. (1)	29. (1)	32. (1)
H 44	4. (1)	8. (2)	19. (1)	23. (1)	–	–	–	–	–
H 79	8. (1)	13. (1)	20. (1)	–	–	–	–	–	–
H 82	7. (1)	29. (1)	32. (1)	–	–	–	–	–	–
J 30	4. (1)	10. (1)	29. (1)	–	–	–	–	–	–
J 59	6. (1)	[16. (1), 17. (1)]	20. (1)	22. (1)	–	–	–	–	–
K 11	13. (1)	18. (1)	[21. (1), 22. (1)]	25. (1)	[27. (1), 28. (1)]	–	–	–	–
K 59	1. (2)	4. (1)	21. (1)	[24. (1), 25. (1)]	–	–	–	–	–

Tabelle 11.

Serien zu 122 Zügen $N = 480$	0 mal	1 mal	2 mal	3 mal	4 mal
I.	373	94	12	0	1
II.	372	94	14	0	0
III.	371	96	13	0	0
IV.	373	94	11	2	0
V.	375	90	14	0	1
VI.	368	102	10	0	0
VII.	375	89	15	1	0
VIII.	377	84	19	0	0
IX.	373	92	15	0	0
X.	377	86	15	2	0
Summe	3734	921	138	5	2
Durchschnitt	373 bis 374	92	14	1	0 bis 1
Maximale Abweichung davon	−5·4 | +3·6	+10 | −6	+ 5		
Röhrchenserie F bis L ..	385	68	27		
Abweichung vom Durchschnitt	+ 11	− 24	+13		

Tabelle 12.

Gruppe *F* bis *L*.

Beobachtung bei 25°.

Tag	Zahl der Krystallisationen	Tag	Zahl der Krystallisationen	Tag	Zahl der Krystallisationen
1.	3	12.	2	23.	3
2.	5	13.	2	24.	4
3.	7	14.	1	25.	0
4.	3	15.	4	26.	0
5.	6	16.	5	27.	0
6.	1	17.	2	28.	1
7.	1	18.	0	29.	0
8.	0	19.	2	30.	0
9.	1	20.	1	31.	1
10.	3	21.	3	32.	3
11.	3	22.	1		

Tabelle 13.

Gruppe *F* bis *L*.

Beobachtung bei 30°.

Tag	Zahl der Krystallisationen	Tag	Zahl der Krystallisationen
1.	1	9.	0
2.	1	10.	3
3.	2	11.	5
4.	5	12.	1
5.	1	13.	2
6.	6	14.	4
7.	1	15.	0
8.	1	16.	2

Zusammenfassung.

Es war vielfach angenommen worden, daß die spontane Krystallisation unterkühlter Schmelzen und übersättigter Lösungen in Temperaturgebieten, wo nicht immer Erstarrung eintritt, gar nicht als solche aufzufassen sei, sondern nur durch unlösliche Partikel hervorgerufen werden könne. Als Stütze für diese Annahme war die Tatsache angeführt worden, daß verschiedene Proben der gleichen unterkühlten Schmelze unter identischen Bedingungen zu ganz verschiedenen Zeiten erstarren und sich also nicht gleichartig verhalten. Es wurde nun in dieser Arbeit versucht, festzustellen, ob diese Ungleichartigkeit nicht nur scheinbar sei und nur durch den Zufall hervorgerufen werde.

Tatsächlich hat sich gezeigt, daß bei längerer Beobachtung einer sehr großen Anzahl Proben weitaus die meisten sich gleichartig verhalten, obzwar sie zu ganz verschiedenen Zeiten auskrystallisieren und daß nur bei einem sehr kleinen Bruchteil die erwähnten Verunreinigungen mitzuwirken scheinen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Rothmund für sein reges Interesse an dieser Arbeit und seine liebenswürdige Förderung meinen herzlichsten Dank abzustatten.

Zur Kenntnis der Rhodanine, Parabansäuren und verwandter Körper

Von

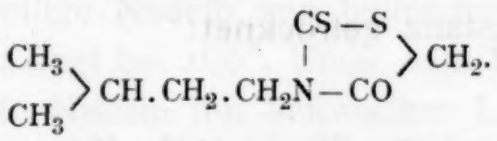
Karl H. Stieger

Aus dem Laboratorium von Prof. R. Andreasch in Graz

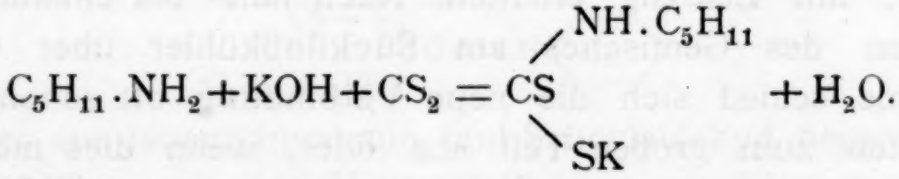
(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1916)

Zur Vervollständigung der Reihe der substituierten Rhodanine und deren Aldehydkondensationsprodukten[1] sollen im folgenden noch das Isoamylrhodanin und einige seiner Verbindungen mit Aldehyden beschrieben werden.

ν-Isoamylrhodanin.[2]



Nach der Methode von Miolati und v. Braun[3] erhält man das Isoamylrhodanin, indem man auf das Kaliumsalz der Isoamyldithiocarbaminsäure Monochloressigsäureäthylester einwirken läßt. Durch Mischen der berechneten Mengen Isoamin, Kalilauge und Schwefelkohlenstoff stellt man das Thiocarbamat her, wobei sich folgender Prozeß abspielt:

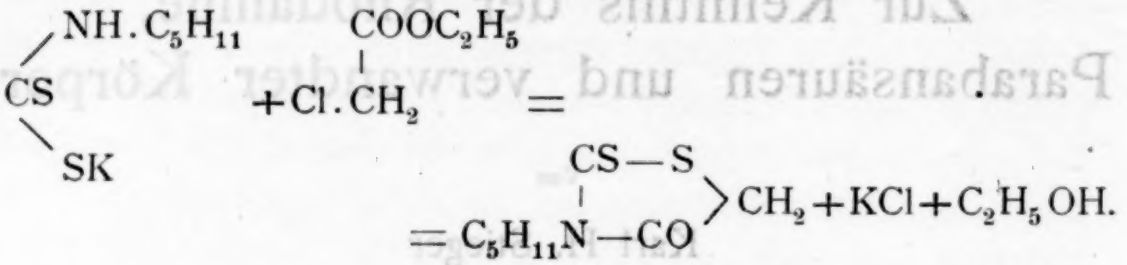


[1] Monatshefte für Chemie, *24*, 499; *25*, 159; *26*, 1191, 1209; *27*, 1211, 1233; *29*, 399; *30*, 701; *31*, 785, 891; *33*, 941.

[2] Der Bezeichnungsweise wurde das Schema von Hantzsch zugrunde gelegt.

[3] Berl. Ber., *35*, 3387.

Ohne nun das gebildete Salz zu isolieren, läßt man unter Kühlung die molekulare Menge Monochloressigsäureäthylester langsam zutropfen und führt durch Erwärmen auf dem Wasserbad die Reaktion zu Ende:



Durch Verdünnen mit Wasser löst sich das gebildete Kaliumchlorid, während sich am Boden des Kölbchens ein gelbes Öl abscheidet. Der gesamte Kolbeninhalt wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherauszüge abdestilliert und das zurückbleibende Öl im Vakuum bei einem Druck von 14 *mm* destilliert. Nach wenigen Kubikzentimetern Vorlauf stieg das Thermometer rasch auf 200°, bei welcher Temperatur konstant ein vollkommen klares, dickliches Öl von gelber Farbe und schwachem Geruch überdestillierte.

Zur Elementaranalyse wurde das Öl im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet:

Analyse:

0·1855 *g* Substanz: 0·3189 *g* CO_2, 0·1107 *g* H_2O. — 0·2177 *g* Substanz: 14·02 *cm*³ N (19°, 724 *mm*).

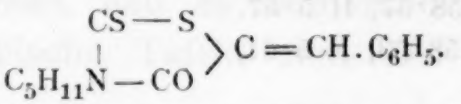
$C_8H_{11}NS_2O$ Ber.: C 47·23, H 6·44, N 6·89.
Gef.: C 46·89, H 6·67, N 7·17.

Die nachstehend beschriebenen Kondensationsprodukte wurden alle durch Erhitzen der Komponenten in äquivalenter Menge mit Eisessig erhalten. Nach halb- bis einstündigem Kochen des Gemisches am Rückflußkühler über offener Flamme schied sich die neue Verbindung oft schon beim Erkalten zum großen Teil aus oder, wenn dies nicht der Fall war, wurde der ganze Kolbeninhalt, eine meist gelb gefärbte dickliche Flüssigkeit, am Wasserbad eingedampft und hinterließ so als Rückstand den neuen Körper. Durch Umkrystallisieren aus einem passenden Lösungsmittel wurden die Isoamylrhodanine, die in Wasser unlöslich sind, doch

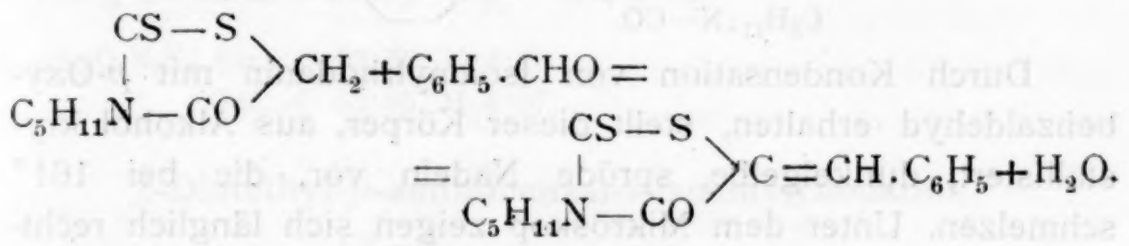
von organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig mehr oder minder leicht gelöst werden, gereinigt.

Zur Elementaranalyse wurde die vakuumtrockene Substanz im Murmannschiffchen im offenen Rohr mit vorgelegtem Kupferoxyd und Bleichromat verbrannt.

β-Benzal-ν-isoamylrhodanin.[1]



Die Bildung dieser nach oben beschriebener Methode erhaltenen Verbindung erfolgt nach der Gleichung:



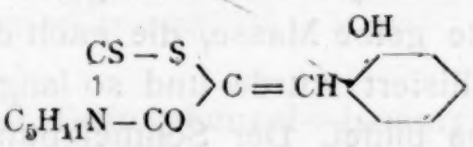
Der in allen organischen Lösungsmitteln, auch Petroläther leicht lösliche Körper wurde aus Alkohol umkrystallisiert und bildet so wollige Nadeln von hellcadmiumgelber Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 105°. Unter dem Mikroskop zeigen sich langgestreckte Nadeln mit schwacher Längsstreifung.

Analyse:

0·1406 *g* Substanz: 0·3174 *g* CO_2; 0·0725 *g* H_2O.

$C_{15}H_{17}ONS_2$ Ber.: C 61·79, H 5·88.
Gef.: C 61·57, H 5·77.

β-*o*-Oxybenzal-ν-isoamylrhodanin.



Der aus Isoamylrhodanin und Salicylaldehyd hergestellte Körper bildet nach dem Umkrystallisieren aus 50prozentigem

---

[1] Der Rohkörper dieser Verbindung und der des Kondensationsproduktes mit Dimethyl-*p*-Aminobenzaldehyd wurden vor einiger Zeit in diesem Laboratorium von Herrn G. Selleny dargestellt, doch weder näher untersucht, noch analysiert.

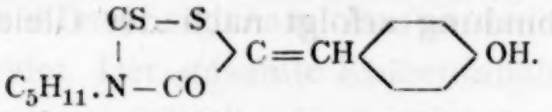
Alkohol dunkelchromgelbe zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 175°. Die Substanz ist in allen organischen Lösungsmitteln ungemein leicht löslich. Das mikroskopische Bild läßt kurze, derbe Nadeln erkennen, die sich oft zu längeren Gebilden aneinanderreihen.

Analyse:

0·1495 *g* Substanz: 0·3202 *g* CO_2, 0·0749 *g* H_2O.

$C_{15}H_{17}O_2NS_2$ Ber.: C 58·57, H 5·57.
Gef.: C 58·53, H 5·61.

β-*p*-Oxybenzal-ν-isoamylrhodanin.



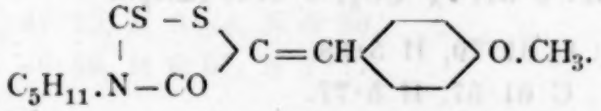
Durch Kondensation von Isoamylrhodanin mit *p*-Oxybenzaldehyd erhalten, stellt dieser Körper, aus Alkohol krystallisiert, dunkelgelbe, spröde Nadeln vor, die bei 161° schmelzen. Unter dem Mikroskop zeigen sich länglich rechteckige Platten.

Analyse:

0·1630 *g* Substanz: 0·3487 *g* CO_2; 0·0839 H_2O.

$C_{15}H_{17}O_2NS_2$ Ber.: C 58·57, H 5·57.
Gef.: C 58·34, H 5·78.

β-*p*-Methoxybenzal-ν-isoamylrhodanin.



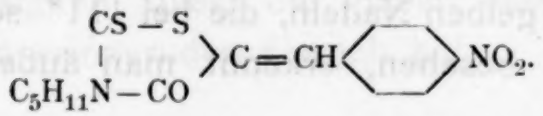
Durch Erhitzen der molekularen Mengen von Isoamylrhodanin und Anisaldehyd mit Eisessig erhält man nach dem Erkalten eine feste gelbe Masse, die nach dem Absaugen aus Alkohol umkrystallisiert wurde und so lange Nadeln von licht chromgelber Farbe bildet. Der Schmelzpunkt liegt bei 116°. Durchs Mikroskop gesehen, erscheint der Körper aus derben, prismatischen Nadeln bestehend.

Analyse:

0·1430 *g* Substanz: 0·3122 *g* CO_2, 0·0774 H_2O.

$C_{16}H_{19}O_2NS_2$ Ber.: C 59·75, H 5·96.
Gef.: C 59·54, H 6·04.

β-*p*-Nitrobenzal-ν-isoamylrhodanin.



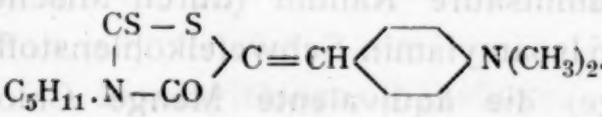
Diese Verbindung, erhalten durch Kondensation von Isoamylrhodanin mit *p*-Nitrobenzaldehyd, läßt sich besonders gut aus Aceton umkrystallisieren und bildet so prächtig glänzende, gelbe Krystallschuppen, die sich fettig anfühlen. Unter dem Mikroskop sieht man, daß es sehr dünne, fast quadratisch aussehende, rhombische Tafeln sind. Die Subtanz schmilzt bei 163°.

Analyse:

0·1594 *g* Substanz: 0·3188 *g* CO_2, 0·0708 *g* H_2O.

$C_{15}H_{16}O_3N_2S_2$ Ber.: C 53·52, H 4·79.
Gef.: C 53·35, H 4·97.

β-Dimethyl-*p*-aminobenzal-ν-isoamylrhodanin.



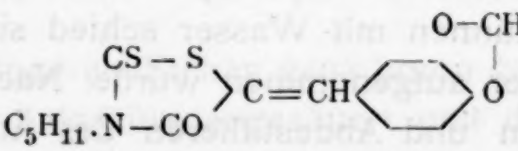
Kondensiert man Isoamylrhodanin mit Dimethyl-*p*-aminobenzaldehyd, so erhält man nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol karminrote, lebhaft glitzernde Krystallschüppchen, deren mikroskopisches Bild rhomboidähnliche Gebilde mit konvex gekrümmten Schmalseiten erkennen läßt. Diese Verbindung schmilzt bei 154°.

Analyse:

0·1186 *g* Substanz: 0·2647 *g* CO_2; 0·0706 *g* H_2O.

$C_{17}H_{22}ON_2S_2$ Ber.: C 61·02, H 6·63.
Gef.: C 60·87, H 6·66.

β-Methylen-3, 4-dioxybenzal-ν-isoamylrhodanin.



Läßt man auf Isoamylrhodanin Piperonal in Gegenwart von Eisessig längere Zeit bei Siedetemperatur einwirken, so erhält man die Verbindung in fast quantitativer Ausbeute.

Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz bildet einen dichten Filz von schön gelben Nadeln, die bei 111° schmelzen. Unter dem Mikroskop besehen, erkennt man äußerst feine, kurze Nädelchen.

Analyse:

0·1972 *g* Substanz: 0·4125 *g* CO_2; 0·0934 *g* H_2O.

$C_{16}H_{17}O_3NS_2$ Ber.: C 57·26, H 5·11.
Gef.: C 57·05, H 5·30.

Isoamylsenföl.

$C_5H_{11}.NCS$.

Das Isoamylsenföl wurde von A. W. Hofmann[1] aus isoamyldithiocarbaminsaurem Isoamylamin durch Einwirkung von Sublimat gewonnen. Es läßt sich aber auch nach Andreasch in der Weise herstellen, daß man auf das isoamyldithiocarbaminsaure Kalium (durch Mischen der molekularen Mengen Isoamylamin, Schwefelkohlenstoff und alkoholischer Kalilauge) die äquivalente Menge Chlorkohlensäureäthylester einwirken läßt:

$$\begin{matrix} NH.C_5H_{11} \\ / \\ CS \\ \backslash \\ SK \end{matrix} + Cl.CO.OC_2H_5 =$$

$$= C_5H_{11}NCS + C_2H_5.OH + KCl + COS.$$

Da die Reaktion unter starker Erwärmung ziemlich stürmisch verläuft, sorgt man für gute Kühlung und läßt zweckmäßig den Ester mit Alkohol verdünnt zutropfen. Indem man nun am Wasserbad unter Rückflußkühlung langsam zum Sieden erhitzt, wird die Reaktion zu Ende geführt.

Durch Verdünnen mit Wasser schied sich ein gelbes Öl aus, das in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Abdestillieren des Äthers wurde das rückbleibende Senföl fraktioniert. Bei 182 bis 185° geht eine

---

[1] Berl. Ber., *1*, 173.

lichtgelbe Flüssigkeit über, die neben dem Senfölgeruch einen an Jasmin erinnernden Geruch hat.

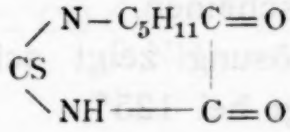
Analyse:

0·1429 *g* Substanz: 0·2904 *g* CO_2; 0·1115 *g* H_2O.

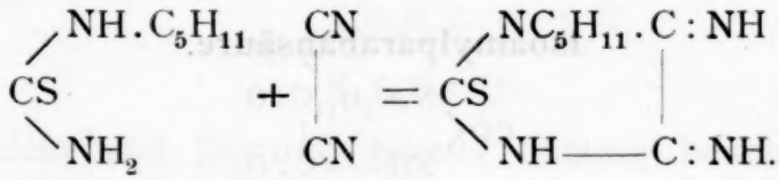
$C_6H_{11}NS$ Ber.: C 55·74, H 8·58.
Gef.: C 55·43, H 8·73.

Während in der aromatischen Reihe durch diese Methode die Senföle nicht leicht rein erhalten werden, da daneben stets der betreffende Diarylharnstoff entsteht, scheint die Reaktion in der aliphatischen Reihe viel glatter zu verlaufen, was auch schon von Kaluža[1] gefunden wurde. Auch in dem vorliegenden Falle wurde das Auftreten eines Harnstoffes nicht beobachtet; wie die Analyse ausweist, war das Senföl vollkommen rein.

Isoamylthioparabansäure.



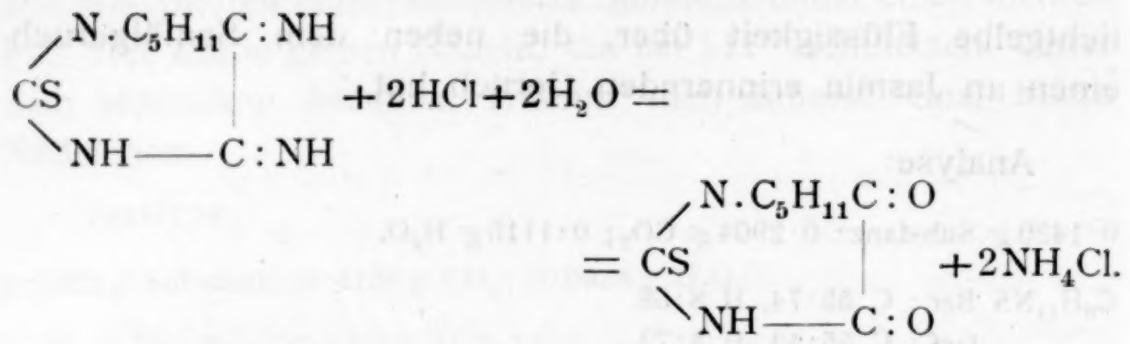
Zur Herstellung dieser Verbindung wurde der einfache Isoamylthioharnstoff in Alkohol gelöst und in diese Lösung Cyangas eingeleitet, das rasch absorbiert wird, wobei sich die Flüssigkeit intensiv gelb färbt. Die Reaktion vollzieht sich nach der Gleichung:



Die nach längerem Stehen ganz braun gewordene Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert und dann am schwach erwärmten Wasserbad eingeengt, wobei das Cyanid in Thioparabansäure übergeht:

---

[1] Monatshefte für Chemie, *33*, 363.



Der rotbraune Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und diese Lösung mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, wobei die späteren Auszüge eine schwach blaue Fluoreszenz zeigten. Die tiefrot gefärbten Ätherauszüge hinterließen nach dem abdestillieren einen dunkelgefärbten, gut krystallisierten Rückstand, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Außer in Petroläther, worin die Isoamylthioparabansäure unlöslich ist, löst sie sich leicht in allen üblichen organischen Lösungsmitteln wie: Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Die Verbindung bildet gelbe, seidenglänzende Nädelchen, die unter dem Mikroskop als derbe, beidseitig zugespitzte Nadeln erscheinen.

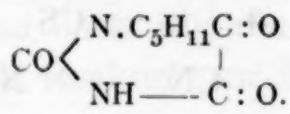
Die wässerige Lösung zeigt schwach saure Reaktion. Der Schmelzpunkt liegt bei 125°.

Analyse:

0·1344 *g* Substanz: 0·2354 *g* CO_2; 0·0745 *g* H_2O.

$C_8H_{12}O_2N_2S$ Ber.: C 47·95, H 6·04.
Gef.: C 47·77, H 6·20.

Isoamylparabansäure.



Diese Verbindung wurde durch Entschwefeln der entsprechenden Thiosäure mit Silbernitrat gewonnen. Dazu wurden einige Gramm der Säure in Alkohol gelöst und mit berechneten Menge Silbernitrat in konzentrierter wässeriger Lösung versetzt. Es fiel ein lichtgelber Niederschlag aus, der bald mißfarbig wurde und sich schließlich beim Erwärmen

auf dem Wasserbad schwarz färbte. Nachdem sich das gebildete Silbersulfid klar abgesetzt hatte und eine Flüssigkeitsprobe einen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung getränkten Filtrierpapierstreifen nicht mehr schwärzte, wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff der geringe Silberüberschuß gefällt. Das schwach gelb gefärbte Filtrat wurde mit Blutkohle entfärbt und dann langsam am Wasserbad eingeengt.

Bei genügender Konzentration der Lösung scheiden sich beim Erkalten lange, weiße Krystallnadeln von seidenartigem Glanze aus, die zu Büscheln vereinigt sind. Der Körper, der in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich ist, schmilzt bei 106°. Unter dem Mikroskop sieht man langgestreckte Krystallgebilde, die sich aus schmalen rechteckigen Platten zusammensetzen.

Die Entschwefelung erfolgt nach der Gleichung:

$$CS\begin{cases} N.C_5H_{11}C:O \\ | \\ NH-\!\!-C:O \end{cases} + 2AgNO_3 + H_2O =$$

$$= CO\begin{cases} N.C_5H_{11}C:O \\ | \\ NH-\!\!-C:O \end{cases} + Ag_2S + 2HNO_3.$$

Analyse:

0·1320 *g* Substanz: 0·2515 *g* CO_2, 0·0777 *g* H_2O.

$C_8H_{12}O_3N_2$ Ber.: C 52·14, H 6·57.
Gef.: C 51·96, H 6·59.

Isoamylphenylthioparabansäure.

$$CS\begin{cases} N.C_5H_{11}C:O \\ | \\ N.C_6H_5C:O. \end{cases}$$

Aus dem von Dixon[1] bereits flüchtig beschriebenen Isoamylphenylthioharnstoff, der sich außer in Petroläther, in viel heißem Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löst, wurde durch Behandeln der alkoholischen Lösung mit Cyangas usw. die entsprechende Thioparabansäure hergestellt. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein

[1] Soc., *63*, 324.

orange gefärbter Syrup zurück, der ohne weiteres nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Erst als durch Einstellen einer ganz geringen Menge des Syrups in eine Kältemischung und Reiben mit einem Glasstab einige Krystallflitter erhalten und mit diesen dann geimpft wurde, erstarrte allmählich der ganze Syrup zu einem Brei von gelben, äußerst feinen Nädelchen. Auf diese Art einmal krystallisiert erhalten, gelingt ein Umkrystallisieren aus heißem Alkohol ohne weiteres. Die gereinigte Thioparabansäure bildet einen lichtgelben Filz von sehr feinen, glänzenden Nädelchen, die unter dem Mikroskop als dünne, stäbchenförmige Gebilde erscheinen. Die Verbindung ist mit Ausnahme von Petroläther in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, ganz besonders leicht in Aceton. Der Schmelzpunkt liegt bei 94°.

Analyse:

0·1187 *g* Substanz: 0·2639 *g* CO_2, 0·0637 *g* H_2O.

$C_{14}H_{16}O_2N_2S$ Ber.: C 60·82, H 5·84.
Gef.: C 60·63, H 6·00.

Isoamylphenylparabansäure.

$$CO\begin{cases} N.C_5H_{11}C=O \\ | \\ N.C_6H_5C=O. \end{cases}$$

Durch Entschwefeln der betreffenden Thioverbindung mit der berechneten Menge Silbernitrat in alkoholischer Lösung gelangt man zu dieser Verbindung. Nachdem man sich durch eine Probe (Ammoniak-Silbernitratpapier) überzeugt hat, daß aller Schwefel an Silber gebunden ist, wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff der geringe Silberüberschuß entfernt, filtriert und der Niederschlag gut mit heißem Alkohol gewaschen. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohols erstarrte der Kolbeninhalt nach einiger Zeit zu einer weißen Krystallmasse von feinen Nädelchen, die sich zu charakteristischen kugeligen Gebilden anordnen. Durch Umkrystallisieren aus mäßig verdünntem Alkohol erhält man diese Parabansäure als einen Filz von rein weißen Krystallnädelchen, die bei 85° schmelzen und deren mikroskopisches

Bild von dem der geschwefelten Verbindung kaum zu unterscheiden ist. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie die der Thioverbindung.

Analyse:

0·1430 *g* Substanz: 0·3372 *g* CO_2, 0·0804 *g* H_2O.

$C_{14}H_{16}O_3N_2$ Ber.: C 64·58, H 6·20.
Gef.: C 64·31, H 6·29.

Diisoamylthioparabansäure.

$$CS\begin{cases} N.C_5H_{11}C:O \\ | \\ N.C_5H_{11}C:O. \end{cases}$$

Nach der Synthese von Maly wurde eine alkoholische Lösung des Diisoamylthioharnstoffes mit Cyangas usw. behandelt, um zur Diisoamylthioparabansäure zu gelangen. Nach dem Abdestillieren der Ätherlösung hinterblieb ein orange gefärbter Syrup, der in Petroläther unlöslich, in Aceton, Äthyl- und Methylalkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig hingegen löslich war; doch gelang es durch keines dieser Lösungsmittel, ein krystallisiertes Produkt zu erhalten, so daß von einer Analyse Abstand genommen werden mußte. Zur Reinigung durch Destillation im Vakuum reichte die zur Verfügung stehende Menge nicht aus.

Diisoamylparabansäure.

$$CO\begin{cases} N.C_5H_{11}C:O \\ | \\ N.C_5H_{11}C:O. \end{cases}$$

Die Entschwefelung mit Silbernitrat wurde in alkoholischer Lösung vorgenommen. Nach Zugabe des Silbernitrates fiel ein lichtgelber Niederschlag aus, der bald mißfarbig wurde, um sich schließlich beim Erwärmen auf dem Wasserbad zu schwärzen. Nach Fällung des Silberüberschusses mit Schwefelwasserstoff wurde filtriert und der Niederschlag mit heißem Wasser gewaschen. Auch hier konnte nach dem Abdestillieren des Äthers der zurückbleibende Syrup durch kein Lösungsmittel zur Krystallisation gebracht werden. Durch Kochen mit Wasser scheint sich ein wenig des Syrups zu lösen;

diese Lösung mit Chlorcalcium und Ammoniak erwärmt, gab die charakteristische Parabansäurereaktion (weißer Niederschlag von oxalsaurem Calcium), was wohl dafür spricht, daß in dem Syrup tatsächlich die Diisoamylparabansäure vorlag, ebenso wie der normale Verlauf der Entschwefelung und die vorerwähnte Reaktion wohl als Beweis für das Vorhandensein der geschwefelten Verbindung anzusehen sind.

Di-*p*-oxyphenylthioparabansäure.

$$CS\begin{cases} N.C_6H_4.OHC:O \\ | \\ N.C_6H_4.OHC:O. \end{cases}$$

Da mir gerade eine größere Menge des Di-*p*-oxyphenylthioharnstoffes zur Verfügung stand, wurde derselbe auf die entsprechende Thioparabansäure verarbeitet, indem man in die alkoholische Lösung desselben Cyangas einleitet. Die nach dem Ansäuern und Kochen mit Salzsäure in gelben Flocken ausfallende Thioparabansäure wurde abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen und dann aus mäßig verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Die so gereinigte Substanz bildet einen dichten Filz von dottergelben Nädelchen. Der Körper ist in Alkohol und ganz besonders in Aceton leicht löslich, Eisessig und Äther lösen mäßig, in Petroläther und Chloroform ist er unlöslich. Unter dem Mikroskop erkennt man die Krystallnädelchen als stäbchenförmige Gebilde. Bei 360° ist die Verbindung noch nicht geschmolzen, sondern nur etwas dunkler gefärbt und zum Teil zersetzt.

Analyse:

0·1139 *g* Substanz: 0·2388 *g* CO_2, 0·0320 *g* H_2O.

$C_{15}H_{10}O_4N_2S$ Ber.: C 57·29, H 3·21.
Gef.; C 57·18, H 3·13.

Di-*p*-oxyphenylparabansäure.

$$CO\begin{cases} NC_6H_4.OHC:O \\ | \\ NC_6H_4.OHC:O. \end{cases}$$

Wurde aus der vorstehend beschriebenen Thioverbindung durch Entschwefeln mit Silbernitrat in alkoholischer Lösung

erhalten. Der aus Alkohol umkrystallisierte Körper bildet weiße, ungemein feine und kurze Nädelchen. Die ganze Arbeit, Entschwefeln usw. wie Umkrystallisieren muß in einem Zug und möglichst rasch ausgeführt werden, da sonst der Körper die Fähigkeit zu krystallisieren verliert und immer nur als Gallerte erhalten wird. Bis auf Petroläther ist die Verbindung in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich. Das mikroskopische Bild zeigt dünne Nadeln, die sich zu schmalen Büscheln vereinigen. Die Substanz ist bei 360° noch nicht geschmolzen.

Analyse:

0·1356 *g* Substanz: 0·2992 *g* CO_2, 0·0428 *g* H_2O.

$C_{15}H_{10}O_5N_2$ Ber.: C 68·38, H 3·38.
Gef.: C 68·18, H 3·50.

Isoamyl-*p*-tolylthioharnstoff.

$$CS\langle \begin{matrix} NH.C_5H_{11} \\ NH.C_6H_4.CH_3. \end{matrix}$$

Dieser Thioharnstoff scheint bisher nicht dargestellt worden zu sein; mindestens konnten im Handbuch von Beilstein und dem Literaturregister der organischen Chemie keine Angaben darüber gefunden werden. Er wurde in der Weise erhalten, daß zu einer Lösung von Isoamylsenföl in Alkohol die berechnete Menge *p*-Toluidin in alkoholischer Lösung zugegeben wurde. Nach dem Stehenlassen über Nacht erwärmt man längere Zeit am schwach geheizten Wasserbad, destilliert dann den Alkohol ab und stellt den zurückbleibenden Syrup in den Vakuumexsikkator, wo er zu einer krümeligen Masse erstarrt. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man den Harnstoff in kurzen, zu Rosetten vereinigten Nadeln, die bei 217° unter Schwärzung schmelzen. Die Verbindung ist in Alkohol und Eisessig löslich, in Wasser, Aceton, Äther, Petroläther, Benzol und Chloroform unlöslich.

Unter dem Mikroskop zeigen sich derbe, prismatische Nadeln mit stumpfwinkeligen Enden.

Analyse:

0·1700 *g* Substanz: 0·4103 *g* CO_2, 0·1320 *g* H_2O.

$C_{13}H_{20}N_2S$ Ber.: C 66·03, H 8·53.
Gef.: C 65·81, H 8·69.

Isoamyl-*p*-tolylthioparabansäure.

$$CS\begin{cases} N.C_5H_{11} & C:O \\ N.C_6H_4.CH_3 & C:O \end{cases}$$

Aus dem vorher beschriebenen Harnstoff gelangt man durch Behandeln mit Cyangas in alkoholischer Lösung usw. zu der obenstehenden Verbindung. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man den Körper in Form eines zitronengelben Krystallfilzes von sehr feinen Nadeln, deren mikroskopisches Bild große Krystallspieße zeigt, die vielfach kleinere Kryställchen aufgelagert haben. In allen organischen Lösungsmitteln, auch in Petroläther ist die Substanz löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 111°.

Analyse:

0·1105 *g* Substanz: 0·2504 *g* CO_2; 0·0622 *g* H_2O.

$C_{15}H_{18}O_2N_2S$ Ber.: C 62·02, H 6·25.
Gef.: C 61·81, H 6·30.

Die entsprechende

Isoamyl-*p*-tolylparabansäure

$$CO\begin{cases} N.C_5H_{11} & C:O \\ N.C_6H_4.CH_3 & C:O \end{cases}$$

wurde durch Entschwefeln der Thioverbindung mit Silbernitrat in alkoholischer Lösung erhalten. Das Umkrystallisieren gelingt am besten in der Weise, daß man den Körper in Alkohol löst, mit Wasser bis zur bleibenden Trübung spritzt und dann die Trübung mit Äther zum Verschwinden bringt. Beim Verdunsten an der Luft scheidet sich die Verbindung in Gestalt weißer, haarförmiger Krystallgebilde aus, die nach dem Absaugen einen dichten, wolligen Filz bilden. Unter dem Mikroskop erkennt man sehr dünne, lange Nadeln. Die Verbindung

ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln auch in Petroläther löslich und schmilzt bei 90°.

Analyse:

0·1403 *g* Substanz: 0·3380 *g* CO_2; 0·0805 *g* H_2O.

$C_{15}H_{18}O_3N_2$ Ber.: C 65·65, H 6·61.
Gef.: C 65·55, H 6·42.

Alle hier beschriebenen Parabansäuren geben die schon erwähnte Reaktion mit Chlorcalcium und Ammoniak.[1]

Es war von Interesse zu untersuchen, wie sich trisubstituierte Thioharnstoffe bei der Einwirkung von Cyangas verhalten. Hier konnte die Bildung einer offenen Kette, also einer geschwefelten Oxalursäure, erwartet werden. Der Versuch wurde mit Diäthylphenylthioharnstoff unternommen. 18·5 *g* Phenylsenföl wurden in Alkohol gelöst und dazu die berechnete Menge Diäthylamin, mit etwas Alkohol verdünnt, langsam zugetropft. Die sich erwärmende Flüssigkeit wurde schließlich am Wasserbad zum Sieden gebracht und so die Reaktion zu Ende geführt. Aus den Literaturangaben ist nicht zu ersehen, ob dieser Harnstoff krystallisiert oder nicht. Ich erhielt ihn immer nur als Syrup. Eine alkoholische Lösung dieses Syrups wurde mit Cyangas behandelt, wobei sich die Flüssigkeit allmählich dunkelbraun färbte. Der Alkohol wurde abdestilliert, der Rückstand mit Salzsäure angesäuert und erwärmt. Nach dem Erkalten schieden sich neben Ammonchlorid auch gelb gefärbte, schmierige Massen aus, die in Äther aufgenommen wurden. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein nicht

---

[1] Die Herren H. Bilz und E. Topp haben in ihrer Abhandlung »Synthesen der Parabansäuren und substituierten Parabansäuren«, Berl. Ber., *46*, 1387 die Vermutung ausgesprochen, daß der von mir seinerzeit durch Entschwefelung von Äthylthioparabansäure (Chem. Zentralblatt, 1899, II, 805) erhaltene Körper keine Äthylparabansäure sei. Ich habe das noch in meinem Besitz befindliche Originalpräparat umkrystallisiert und den Schmelzpunkt zu 127° gefunden, während seinerzeit offenbar durch ein Versehen ein falscher Schmelzpunkt (45°) angegeben worden ist. Ich habe die Säure übrigens von neuem dargestellt und sie in allen ihren Eigenschaften mit der von Bilz und Topp beschriebenen Äthylparabansäure übereinstimmend gefunden, so daß an der Identität der Substanzen wohl nicht zu zweifeln ist.

R. Andreasch.

krystallisierbarer Syrup zurück, der im Vakuum destilliert wurde. Bei 142° (15 bis 16 *mm* Druck) ging der Hauptanteil über, der in der Vorlage krystallinisch erstarrte. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert, erhält man weiße, glänzende Blättchen, die bei 153° schmelzen. Wie Schmelzpunkt und Analyse zeigen, ist dieser Körper Sulfocarbanilid.

Analyse:

0·1226 *g* Substanz: 0·3072 *g* CO_2, 0·0600 *g* H_2O.
0·2075 *g* Substanz (18°, 716 *mm*): 23·7 cm^3 N.
$C_{13}H_{12}N_2S$ Ber.: C 68·36, H 5·30, N 12·28.
Gef.: C 68·34, H 5·47, N 12·35.

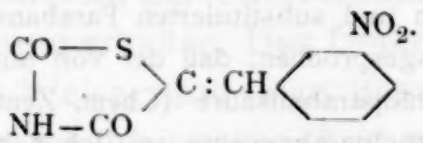
Wird der Harnstoff für sich allein im Vakuum destilliert, so geht bei 182° ein lichtgelbes Öl über, das nicht krystallisiert. Das exsikkatortrockene Öl wurde analysiert und lieferte Zahlen, die einem unveränderten Diäthylphenylsulfoharnstoff entsprechen:

0·1920 *g* Substanz: 0·4450 *g* CO_2; 0·1327 *g* H.
$C_{11}H_{16}N_2S$ Ber.: C 63·39, H 7·74.
Gef.: C 63·21, H 7·73.

Es hat daher den Anschein, daß das Cyangas doch einwirkt und dabei ein Körper entsteht, der zwar nicht gefaßt werden konnte, der aber bei der vorgenommenen Vakuumdestillation als greifbares Zersetzungsprodukt Sulfocarbanilid liefert. Der Versuch wird noch mit anderen Thioharnstoffen wiederholt werden.

Hier sollen noch einige Aldehyd-Kondensationsprodukte mit Senfölessigsäure und Isothiohydantoin angereiht werden.

β-*m*-Nitrobenzalsenfölessigsäure.



3 *g* Senfölessigsäure wurden mit der einem Molekül entsprechenden Menge (3·9 *g*) *m*-Nitrobenzaldehyd und wenig Wasser zu einem dicken Brei verrieben und unter fortwährendem Rühren 1 *g* Natriumhydroxyd (= 1 Molekül) in konzentrierter Lösung nach und nach zugesetzt. Nach längerem Stehenlassen wurde mit Eisessig angesäuert und der ent-

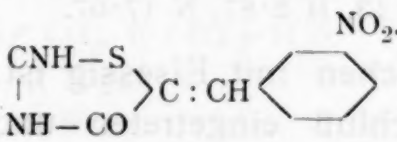
standene Körper abgesaugt. Die Verbindung ist in Aceton, Äther, Benzol und Chloroform unlöslich, Alkohol löst sehr schwer, Benzoesäureäthylester und Eisessig ziemlich leicht. Aus letzterem umkrystallisiert, erhält man ein feines, glänzendes Krystallpulver von lichtgelber Farbe. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als schmale rechteckige Platten. Bei 200° beginnt die Substanz sich dunkler zu färben, bei 277° schmilzt sie unter Zersetzung.

Analyse:

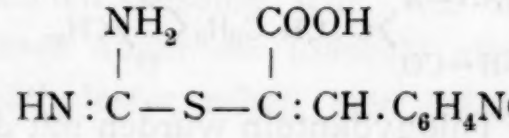
0·1304 *g* Substanz: 0·2252 *g* CO_2, 0·0293 *g* H_2O.

$C_{10}H_6O_4N_2S$ Ber.: C 47·97, H 2·41.
Gef.: C 48·05, H 2·51.

β-*m*-Nitrobenzalisothiohydantoin.



Die äquimolekularen Mengen Thiohydantoin und *m*-Nitrobenzaldehyd wurden mit Wasser angeteigt und dazu nach und nach die berechnete Menge Natriumhydroxyd, gelöst in wenig Wasser, unter Rühren zugesetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich bräunlich und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem steifen, rötlich weiß gefärbten Brei, der nach dem Ansäuern mit Eisessig scharf abgesaugt wurde. Für den auf diese Weise dargestellten, schwach rötlich gefärbten Rohkörper wurde kein Lösungsmittel gefunden, in dem er als solcher ohne eine Umwandlung, von der weiter unten die Rede sein wird, löslich wäre. Durch Extraktion mit Alkohol im Soxlethapparat gelang es, die färbenden Bestandteile vollkommen zu entfernen und die Substanz rein weiß zu gewinnen. Eine C- und H-Bestimmung zeigte, daß der vorgelegene Körper das Kondensationsprodukt mit offener Kette ist, die *m*-Nitrobenzalisothiohydantoinsäure



welche verlangt:

Analyse:

0·1694 *g* Substanz: 0·2774 *g* CO_2, 0·0493 *g* H_2O.

$C_{10}H_9O_4N_3S$ Ber.: C 44·91, H 3·39.
Gef.: C 44·60, H 3·28.

Die Verbindung löst sich verhältnismäßig leicht in siedendem Eisessig. Doch, unterbricht man das Erwärmen auch sofort nach eingetretener Lösung, so krystallisiert niemals der vorstehend beschriebene Körper aus, sondern es werden immer nur gelbe Krystallnädelchen erhalten, deren Analyse zu folgenden Zahlen führte:

Analyse:

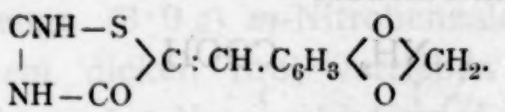
0·1518 *g* Substanz: 0·2679 *g* CO_2, 0·0390 *g* H_2O.
0·1435 *g* Substanz: (18° 732 *mm*) 22·2 *cm*³ N.

$C_{10}H_7O_3N_3S$ Ber.: C 48·16, H 2·83, N 16·87.
Gef.: C 48·13, H 2·87, N 17·07.

Durch das Kochen mit Eisessig ist also unter Wasseraustritt der Ringschluß eingetreten und diese Verbindung entspricht der eingangs angeführten Formel. Nach eingetretener Lösung muß sofort filtriert werden, denn, setzt man das Kochen fort, so fällt während des Siedens der gelbe Körper aus, da die ringförmig konstruierte Verbindung auch in Eisessig äußerst schwer löslich ist.

Die Wasserabspaltung scheint übrigens auch bei Verwendung von Benzoesäureäthylester, worin die Thiohydantoinsäure ebenfalls löslich ist, vor sich zu gehen, da hier die gleichen Erscheinungen auftreten und der daraus gewonnene gelbe Körper völlig der nämliche ist, wie der aus Eisessig erhaltene. Im Kapillarrohr erhitzt, färbt sich die weiße Verbindung bei 200° gelb, um dann ebenso wie der gelbe Körper gegen 260° unter lebhafter Zersetzung und tiefdunkler Rotfärbung zu schmelzen.

β-Methylen-3, 4-dioxybenzalisothiohydantoin.



Einige Gramm Thiohydantoin wurden mit der berechneten Menge Piperonal und soviel Wasser verrieben, daß ein nicht

zu dünner Brei entsteht. Dann setzt man nach und nach die berechnete Menge Natriumhydroxyd in möglichst konzentrierter wässeriger Lösung zu und vermengt innig. Sehr langsam wird der Brei steifer und färbt sich allmählich gelb. Nach längerem Stehenlassen wurde Eisessig zugesetzt und dann abgesaugt. Der resultierende Körper ist in fast allen organischen Lösungsmitteln schwer- bis unlöslich, nur in Eisessig und noch etwas leichter in Benzoesäureäthylester ist er löslich. Die aus Eisessig umkrystallisierte Substanz bildet ein feinkrystallinisches Pulver von kräftig gelber Farbe und zeigt unter dem Mikroskop ein Haufwerk von übereinander geschichteten Platten. Der Schmelzpunkt ist undeutlich; bei ungefähr 215° tritt Zersetzung ein.

Analyse:

0·1543 *g* Substanz: 0·2854 *g* CO_2, 0·0472 *g* H_2O.

$C_{11}H_8O_3N_2S$ Ber.: C 53·19, H 3·25.

Gef.: C 53·03, H 3·40.

Um zu sehen, ob sich die Methode der Kondensation mit Eisessig und Natriumacetat auch für diese Körperklasse anwenden läßt, wurde versucht das β-Benzalisothiohydantoin von der Formel

$$\begin{matrix} CNH-S \\ | \\ NH-CO \end{matrix} > C:CH.C_6H_5,$$

das von F. Kučera[1] durch Kondensation mit Natriumhydroxyd gewonnen wurde, mittels der oben erwähnten Methode herzustellen. Zu diesem Ende wurden die berechneten Mengen der Komponenten (Isothiohydantoin und Benzaldehyd) mit Eisessig und geschmolzenem Natriumacetat eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, dann der überschüssige Aldehyd mit Wasserdampf abgeblasen, der rückbleibende Körper abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen. Daß die so erhaltene Verbindung tatsächlich dieselbe war, wie die von Kučera hergestellte, bewiesen außer der Identität aller Eigenschaften (aus Benzoesäureäthylester erhält man lichtgelbe Nädelchen

[1] Monatshefte für Chemie, *35*, 139.

zum Unterschied der »schwach gelb gefärbten Blättchen aus Eisessig«) auch die nachstehende Elementaranalyse:

Analyse:

0·1789 *g* Substanz: 0·3850 *g* CO_2, 0·0677 *g* H_2O.

$C_{10}H_8N_2OS$ Ber.: C 58·78, H 3·95.
Gef.: C 58·69, H 4·23.

Di-*p*-oxyphenylthiohydantoin.

$$OH.C_6H_4NC(=S)\underset{OHC_6H_4N-CO}{>}CH_2.$$

Diese Verbindung wurde in der Weise erhalten, daß man die molekularen Mengen Di-*p*-oxyphenylthioharnstoff und Chloressigsäure trocken auf dem Wasserbad zusammenschmelzt. Das sorgfältig verriebene Gemisch der beiden Komponenten wird alsbald flüssig und nach kurzem, schwachem Aufschäumen erstarrt es zu einer festen glasigen Masse. Man fügt nun Wasser zu und arbeitet die Schmelze mit einem Glasstab durch, wobei sie undurchsichtig weiß und krystallinisch wird. Wahrscheinlich ist das primär entstehende Produkt ein salzsaures Salz und durch den Wasserzusatz wird die Salzsäure abgespalten.

Die Methode des trockenen Zusammenschmelzens von Thioharnstoff und Chloressigsäure erweist sich im allgemeinen zur Darstellung von Thiohydantoinen viel besser geeignet als das Erhitzen der Komponenten in alkoholischer Lösung, sowohl in bezug auf die Ausbeute, wie auch auf die Reinheit des Produktes.

Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Wasser, um die bei der Reaktion entstehende Salzsäure (die nachgewiesen wurde) zu entfernen, wurde der rückbleibende Körper aus heißem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so feine Nädelchen von nicht ganz weißer Farbe, die auch durch wiederholtes Umkrystallisieren nicht rein weiß zu erhalten waren; unter dem Mikroskop erscheinen sie als langgestrekte, rhombische Säulen. Die Substanz schmilzt bei 236° und ist in Eisessig und Aceton leicht-, in heißem Wasser, Benzol, Chloroform schwer- und in Petroläther unlöslich; Äther löst

mäßig. Eine Probe des Körpers, mit Lauge gekocht und hierauf angesäuert, gibt auf Zusatz von Eisenchlorid und Ammoniak die charakteristische purpurrote Thioglykolsäurereaktion.

Analyse:

0·1427 *g* Substanz: 0·3131 *g* CO_2, 0·0521 *g* H_2O.

$C_{15}H_{12}O_3N_2S$ Ber.: C 59·96, H 4·03.
Gef.: C 59·84, H 4·08.

Anhangweise mag erwähnt werden, daß ein Versuch, nach der Methode von Andreasch aus *p*-Aminophenol das entsprechende *p*-Oxyphenylsenföl darzustellen, nicht zum Ziele führte. Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf *p*-oxyphenyldithiocarbaminsaures Kalium konnte lediglich das bereits bekannte *p*-Oxyphenylurethan: $OH.C_6H_4NH.COOC_2H_5$ erhalten werden. (Gef.: C 59·53, H 6·19, N 7·84; Ber.: 59·63, 6·12, 7·73.) Dasselbe ist wohl durch die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthylesters auf abgespaltenes *p*-Aminophenol entstanden.

J. M. Loven[1] hat aus Thiodiglykolsäure und Benzaldehyd ein Kondensationsprodukt hergestellt, dem wohl die von Loven aufgestellte Konstitutionsformel

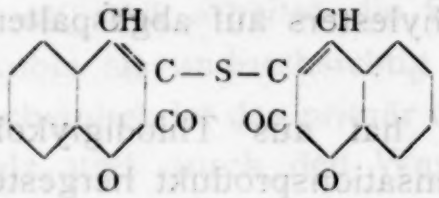
$$\begin{array}{l} HOCOC=CH.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad S \\ \quad\quad\quad\quad | \\ HOCOC=CH.C_6H_5 \end{array}$$

zukommt. Versuche, Thiodiglykolsäure mit anderen Aldehyden (*m*-Nitrobenzaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd, Anisaldehyd usw. auch Phtalsäureanhydrid) zu kondensieren, verliefen (mit Ausnahme des Salicylaldehyds) ergebnislos. Wie immer auch die Versuche angestellt wurden, das Resultat waren braune Schmieren, die sich bis jetzt in keiner Weise aufarbeiten ließen. Ein Versuch, Thiodiglykolsäure mit Anisaldehyd zu kondensieren, und zwar mit geschmolzenem Chlorzink als

[1] Berl. Ber., *18*, 3242.

wasserentziehendes Mittel und nur durch Erwärmen auf dem Wasserbad verlief folgendermaßen: Nachdem sich alles gelöst hatte, färbte sich die Flüssigkeit zuerst purpurrot, bei längerem Erhitzen blauviolett und dann tiefblau bis schließlich der Kolbeninhalt zu einer harten, spröden Masse erstarrte, die dunkelblaue Farbe und ebensolchen Bruch zeigt. Der Körper ist amorph und in allen nur erdenklichen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich, nur in heißer konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit dunkelpurpurroter Farbe auf. In Wasser gegossen, fallen blaue Flocken aus, die aber ebenfalls vollkommen amorph sind. Augenscheinlich läßt sich der Körper in essigsaurer, alkoholischer Suspension mit Natriumamalgam reduzieren, da er sich dabei rötlich färbt, ohne aber seine Löslichkeitsverhältnisse zu ändern. Von einer weiteren Untersuchung oder Analyse wurde abgestanden.

3, 3′-Thiodicumarinyl.[1]



5 *g* Thiodiglykolsäure (1 Mol) und 10 *g* Salicylaldehyd (etwas mehr als 2 Mol) wurden in Eisessig gelöst, dann 15 *g* Essigsäureanhydrid und 3 bis 4 *g* geschmolzenes Natriumacetat zugesetzt und dieses Gemisch unter Rückflußkühlung im Ölbad längere Zeit zum Sieden erhitzt. Es zeigte sich, daß das Maximum der Ausbeute nach ungefähr 3 Stunden erreicht ist. So wurden z. B. nach dieser Zeit aus 5 *g* Säure 3·5 *g* Rohkörper erhalten, was beiläufig einer Ausbeute von 26% entspricht. Erhitzt man kürzere Zeit (1 Stunde), so ist die Ausbeute noch schlechter, nämlich annähernd um 7% und der Aldehyd ist zum größten Teil unverbraucht. Ebenso führt längeres Kochen zu keinen besseren Ergebnissen, es steigert nur die Menge der tiefbraun gefärbten schmierigen Nebenprodukte. Der erkaltete, zu einer braunen Masse erstarrte Kolbeninhalt wurde zur Entfernung der Essigsäure mehrmals

[1] Vgl. Simoni's »Die Cumarine«, p. 275.

mit Wasser abgedampft, dann durch Auskochen mit Wasser vom Natriumacetat befreit und die braunen Schmieren wurden mit heißem Alkohol weggewaschen. Man erhält so einen gelben Körper, der in Wasser, Äther, Petroläther und Chloroform unlöslich, in Alkohol, Aceton, Benzol und Eisessig äußerst schwer löslich ist. Benzoesäureäthylester und Anilin lösen reichlich, so daß die Verbindung daraus mit Leichtigkeit umkrystallisiert werden kann. Da Benzoesäureäthylester noch schwerer zu entfernen ist als Anilin, wurde letzteres zur Reindarstellung des Körpers angewendet. Nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol und mit Äther erhält man einen geruchlosen, schwach gelblichweißen, papierartigen Filz, der, wie man unter dem Mikroskop erkennt, aus haarfeinen Nädelchen besteht. Der Schmelzpunkt liegt bei 288 bis 289°.

Die Verbindung zeigte bei der Elementaranalyse äußerst unangenehme Eigenschaften — trotz peinlichster Vorsicht kommt ein Zeitpunkt, wo sich die Substanz explosionsartig zersetzt und wegen der zähen papierartigen Beschaffenheit ist ein Mischen mit Kupferoxyd, das diesen Übelstand vielleicht verhindert hätte, nicht gut möglich. Die Kohlenstoffwerte wurden immer zu niedrig gefunden.

Die nachstehenden Analysen führte ich nach den Methoden der organischen Mikroanalyse von Pregl[1] aus. Bei den Mikrobestimmungen macht sich nämlich der oben erwähnte Übelstand in keiner Weise bemerkbar und die zur sicheren Entfernung der letzten Spuren Anilin im Mikroexsikkator bei 160° im Vakuum getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

Analyse:

4·430 *mg* Substanz: 10·92 *mg* CO_2; 1·32 *mg* H_2O.
5·730 *mg* Substanz: 4·18 *mg* $BaSO_4$.

$C_{18}H_{10}O_4S$ Ber.: C 67·05, H 3·13, S 9·96.
Gef.: C 67·23, H 3·32, S 10·02.

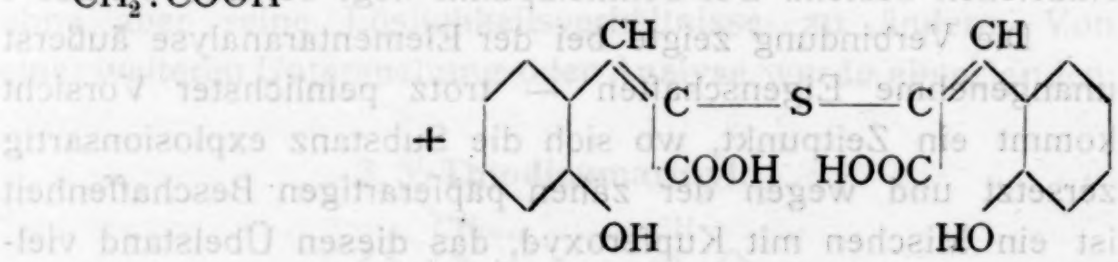
[1] Herrn Prof. Dr. Fritz Pregl, der mir in liebenswürdigster Weise gestattete, die Analysen in seinem Institut auszuführen, sage ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes wurde makrochemisch nach der Methode der Siedepunktserhöhung im Beckmann'schen Apparat vorgenommen.

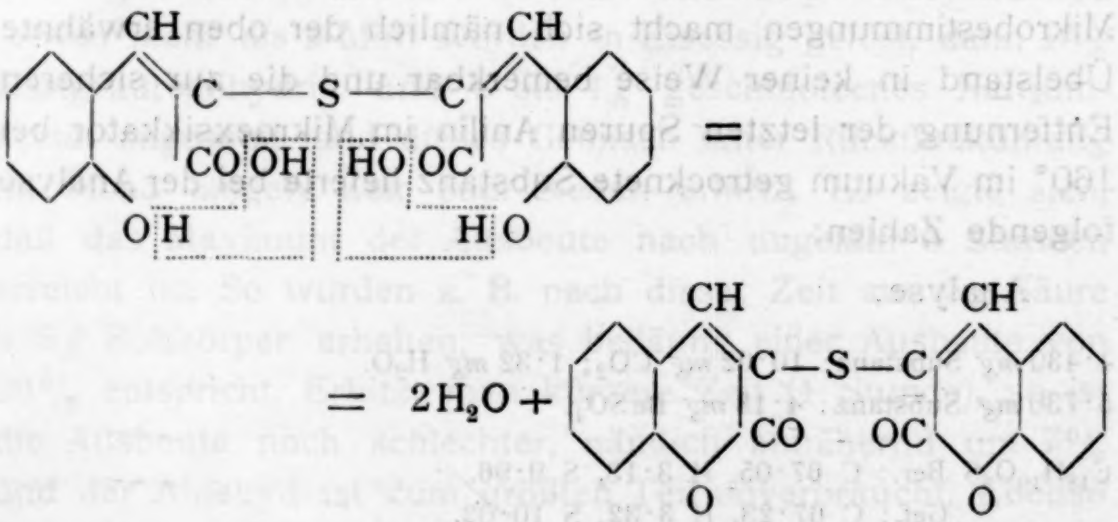
Lösungsmittel Anilin, Siedepunkt 182°, K 32.

Gewicht		Erhöhung des Siedepunktes	Molekulargewicht	
des Lösungsmittels	der Substanz		gefunden	berechnet
30·0	0·7115	0·230°	329	322·15

Was die chemischen Vorgänge bei dieser Kondensation betrifft, so verläuft der Prozeß zuerst wohl nach folgender Gleichung:



Die Reaktion ist aber damit nicht zu Ende, es werden noch 2 Moleküle Wasser abgespalten, es tritt Ringschluß ein nach dem Schema:



Somit ist die hier beschriebene Verbindung ein Cumarinderivat, gekennzeichnet durch den mit einem Benzolkern kombinierten α-Pyronring, der allen Gliedern der Cumarinreihe gemeinsam ist.

Kaiserliche Akademie der Wissenschaften zu Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

GENERAL LIBRARY
1929
UNIV. OF MICH.

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

50. Band, 10. Heft

Wien, 1929

Kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

GENERAL LIBRARY
FEB 9 1920
UNIV. OF MICH.

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

37. Band, 10. Heft

(Mit 18 Textfiguren)

(Ausgegeben am 30. Dezember 1916)

Wien, 1916

Aus der kaiserlich-königlichen Hof- und Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder

k. u. k. Hof- und Universitätsbuchhändler

Buchhändler der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften

Inhalt

Seite

Kremann R. und **Schniderschitsch N.,** Versuche über die Löslichkeit von Kohlensäure in Chlorophyllösungen. (Mit 10 Textfiguren) 659

Meyer H. und **Hofmann A.,** Über Pyrokondensationen in der aromatischen Reihe 681

Kremann R. und **Grasser G.,** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. VII. Mitteilung. Die binären Lösungsgleichgewichte von α-, heziehungsweise β-Naphtylamin und Nitroderivaten des Benzols. (Mit 7 Textfiguren) . . . 723

— und **Csanyi W.,** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. VIII. Mitteilung. (Mit 1 Textfigur) 755

— und **Grasser G.,** Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. IX. Mitteilung. Die vergleichende Bestimmung der Dissoziationsgrade einiger additioneller Verbindungen im Schmelzfluß 761

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

Andreasch R., Über substituierte Rhodanine und einige ihrer Aldchydkondensationsprodukte (XIII. Mitteilung).

Eckert A., Über den Verlauf der Kalischmelze ungesättigter hoher Fettsäuren.

Eckert A. und **Pollak R.,** Über Reduktionen mittels Aluminiumpulver in konzentrierter schwefelsaurer Lösung.

Skrabal A., Das Schmelzdiagramm des Systems Dimethyloxalat—Wasser. (Mit 1 Textfigur).

Skrabal A., Zur Kenntnis der Folgereaktionen. Nr. 2. Die Kinetik der Verseifung des Oxalsäuremethylesters.

Skrabal A. und **Gruber J.,** Über einige Alkalidoppelfluoride vierwertiger Elemente.

Kremann R. und **Klein H.,** Zur Kinetik der Furfurolbildung aus Pentosen (Arabinose). (Mit 2 Textfiguren).

Kremann R., Über das »weinschwefelsaure Weinöl«. Eine kinetische Studie.

Kremann R., Schadinger R. und **Kropsch R.,** Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische Untersuchung. VII. Mitteilung. Versuche zur Darstellung kathodischer, funkender Abscheidungen aus glycerinhaltigen Eisensalzlösungen bei Zusatz anderer Salze, im besondern von Cerochlorid. (Mit 3 Tafeln).

Kremann R. und **Breymesser H.,** Zur Theorie der elektrochemischen Darstellung von Plumbichlorid. (Mit 2 Textfiguren).

Hemmelmayr F. v., Über den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Reaktion zwischen mehrwertigen Phenolen und Alkalibicarbonaten.

Versuche über die Löslichkeit von Kohlensäure in Chlorophyllösungen

Von

Robert Kremann und Norbert Schniderschitsch

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Universität Graz

(Mit 10 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1916)

1. Einleitung.

Die Assimilation der Kohlensäure in den grünen Blättern der Pflanzen stellt bekanntlich eine photochemische Reaktion dar und spielt das Blattgrün, Chlorophyll, die Rolle eines photochemischen Katalysators,[1] indem es das Gleichgewicht der Kohlensäurespaltung verschiebt. Wie Plotnikow betont, ist eine Lösung der Frage über den Mechanismus dieser Reaktion bis heute nicht gefunden worden.

Während Bayer die Meinung äußerte, daß sich primär Formaldehyd bildet, der sich weiterhin in Stärke verwandelt, ist Baur der Ansicht, daß sich primär Oxalsäure bildet. Andere hingegen sind der Meinung, daß Kohlensäure mit Chlorophyll in Verbindung trete.

Wenn wir annehmen, daß das Blattgrün als photochemischer Katalysator für die Assimilation von Kohlensäure dient, so hat die Annahme einer primären Additionsverbindung von Kohlensäure mit Blattgrün(Chlorophyll) etwas Bestechendes,

---

1 Plotnikow, Photochemie, Knapp Verlag, Halle a. S. 1910, p. 74 und 123.

denn es ist ja bekannt, daß den meisten chemischen Reaktionen Bildung von Additionsprodukten der reagierenden Stoffe vorausgeht.

Wir haben es uns daher zur Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob und bis zu welchem Betrage Chlorophyll und Kohlensäure Additionsgewichte eingehen. Naturgemäß waren hier sowohl die Verhältnisse im Licht als im Dunkeln zu studieren, da die Gleichgewichtslage in beiden Fällen verschieden sein kann. Wenn ein solches Additionsgleichgewicht im Licht oder im Dunkeln mit erheblichem Betrag bestünde, so müßte die Löslichkeit der Kohlensäure im Licht, beziehungsweise im Dunkeln in einer geeigneten Lösung von Blattgrün eine erheblich größere sein als im reinen Lösungsmittel.

Es läuft also die von uns ins Auge gefaßte Aufgabe darauf hinaus, die Löslichkeit der Kohlensäure in geeigneten Chlorophyllösungen mit der im betreffenden reinen Lösungsmittel zu vergleichen.

Als Lösungsmittel wählten wir 95prozentigen Alkohol, in dem das Blattgrün einerseits genug leicht löslich ist, andrerseits chemische Veränderungen des Blattgrüns beim Lösen bei gewöhnlicher Temperatur nur in unwesentlichem Maße eintreten, also die in der Natur vorliegenden Verhältnisse recht nahe nachgeahmt werden konnten, sowie ferner dieses Lösungsmittel für die anzuwendende Methode der Löslichkeitsbestimmung am zweckmäßigsten schien.

Die anzuwendende Methode der Bestimmung der Löslichkeit wird darauf Rücksicht zu nehmen haben, auch bei vollständigem Lichtabschluß arbeiten zu können.

Außer der statischen Methode der Bestimmung der Gaslöslichkeit kommt noch die dynamische Methode in Betracht, bei der das Gas unter bestimmtem Druck bis zur Sättigung eingeleitet und die gelöste Menge analytisch bestimmt wird. Gerade bei letzterer Methode schien uns das Arbeiten im Dunkeln leicht durchführbar, indem die Gehaltsbestimmung der Kohlensäure sich titrimetrisch mittels Leitfähigkeitsmessung sehr bequem durchführen läßt.

In Zusammenfassung der endgültigen Ergebnisse möchten wir bemerken, daß unter Anwendung beider Methoden sich

das Resultat ergab, daß die Löslichkeit von Kohlensäure in Alkohol und alkoholischen Chlorophyllösungen cet. par. praktisch gleich ist.

Die eingangs gestellte Frage muß also dahin beantwortet werden, daß weder im Lichte noch im Dunkeln eine Addition von Kohlensäure durch Chlorophyll in homogener, alkoholischer Lösung in analytisch nachweisbarem Betrage stattfindet. Ebenso konnte eine Adsorption von Kohlensäure durch in zirka 45prozentigem Alkohol aufgeschwemmtes, kolloidales Chlorophyll in nennenswertem Betrage nicht beobachtet werden.

Wenn also Addition, beziehungsweise Adsorption von Kohlensäure an Chlorophyll die Ursache der photochemischen Katalyse des Chlorophylls für die Kohlensäureassimilation überhaupt ist, so können die betreffenden Additions-, beziehungsweise Adsorptionsverbindungen nur in äußerst geringer, analytisch schwer nachweisbarer Konzentration existieren.

2. Die Versuchsanordnung der dynamischen Löslichkeitsbestimmung von Kohlensäure und ihre Anwendung zur Titration von wässerigen und alkoholischen Lösungen von Kohlensäure.

Um die Löslichkeitsbestimmung von Kohlensäure in den Chlorophyllösungen bequem auch im Dunkeln vornehmen zu können, bedienten wir uns der folgenden, in Fig. 1 wiedergegebenen Versuchsanordnung.

In das Gefäß A wurden 60 cm^3 der Lösung eingefüllt und nun durch das Rohr R_1, das unten in eine Spitze ausgezogen war, während verschiedenen Zeiten Kohlensäure mit einer Geschwindigkeit von rund $3 \cdot 5$ l in der Stunde durchgeleitet, wobei 300 Blasen in der Minute durch die kapillare Spitze perlten. Das entweichende überschüssige Gas konnte durch das Steigrohr s entweichen. Nach einer bestimmten Zeit wurde nun das Rohr R_1 geschlossen und durch das Rohr R_2 vermittels Anblasen bei s ein aliquoter Teil — das waren bei der gewählten Höhenstellung des Rohres R_2 im Gefäß A 55 cm^3 — in das Gefäß B durch Heberwirkung übergedrückt. In diesem Gefäß befanden sich zwei fixe, platinierte Platinelektroden E, mittels

deren man jederzeit eine Widerstandsmessung durchführen konnte. Die Elektroden standen mit der Fläche senkrecht zum Gefäßboden, damit bei der eintretenden Fällungsreaktion die Möglichkeit eines etwaigen Auflagerns eines Niederschlages auf den Elektroden und damit eine Änderung der Kapazität des Gefäßes vermieden würde. Außerdem mündete das langstielige Ende einer Bürette *Bü* in diesem Gefäße, das das Zutropfen einer bestimmten Lösung gestattete. Ein Rührer *H*, der gasundicht eingepaßt war, um das früher erwähnte Überdrücken der Lösung von Gefäß *A* nach Gefäß *B* zu ermöglichen, vervollständigte die Apparatur.

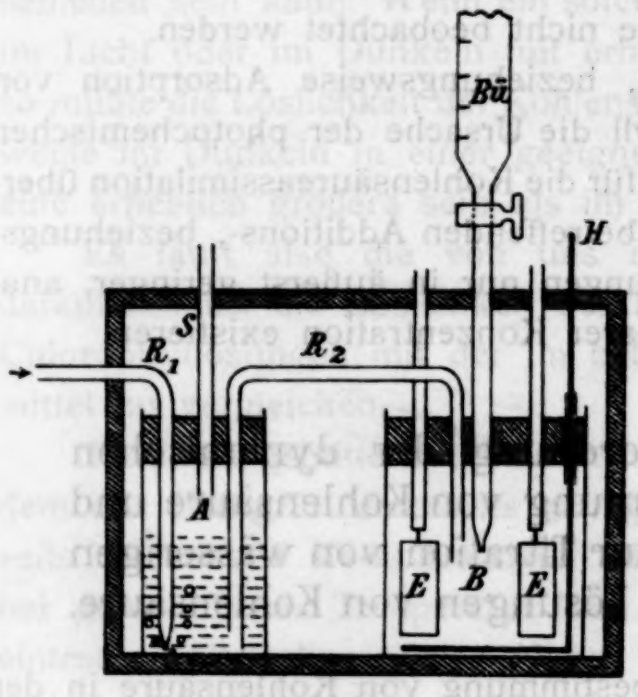


Fig. 1.

Diese Versuchsanordnung gestattete, die Versuche einerseits im Lichte, andrerseits im Dunkeln durchzuführen, in welch letzterem Falle die Gefäße leicht lichtdicht abgeschlossen werden konnten, ohne daß die Manipulationsfähigkeit mit der Apparatur irgendeine Einbuße erlitt. Überdies waren die gesamten Gefäße für die Dunkelversuche schwarz lackiert und die Zu- und Ableitungsrohre bestanden aus schwarzem Glas.

Die angewandte Methode der Bestimmung des Gehaltes an Kohlensäure in den übergedrückten Lösungen mit Hilfe von Widerstandsmessungen beruhte auf folgender Überlegung. Eine Lösung von Kohlensäure zeigt eine relativ geringe Leitfähigkeit. Läßt man nun eine Lösung von $Ba(OH)_2$ schrittweise zutropfen, so wird die Leitfähigkeit zu-, der Widerstand abnehmen infolge der steigenden Konzentration des in der Lösung gebildeten Bicarbonats. Ist so viel $Ba(HO)_2$ zugegeben worden, daß die gesamte, ursprünglich vorhandene Kohlensäure in Bicarbonat umgewandelt ist, tritt ein Maximum der

Leitfähigkeit (Minimum des Widerstandes) ein, weil bei weiterem Überschuß von $Ba(OH)_2$ infolge des Ausfallens von sekundärem Carbonat die Leitfähigkeit vermindert wird. Diese wird ein Minimum, der Widerstand ein Maximum zeigen, wenn die zur Verwandlung der gesamten Kohlensäure in sekundäres Carbonat nötige Menge $Ba(OH)_2$ zugegeben wurde

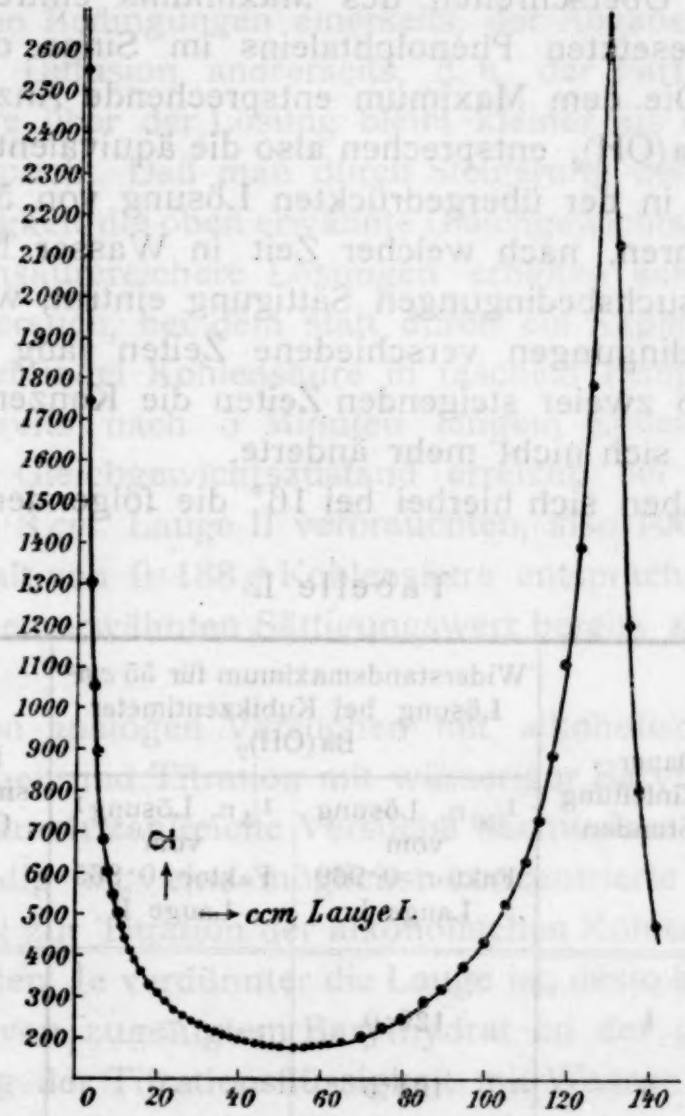


Fig. 2.

weil die Lösung nur an $BaCO_3$ gesättigt ist. Weitere Zugabe von $Ba(OH)_2$ wird naturgemäß wieder eine Steigerung der Leitfähigkeit, Verminderung des Widerstandes nach sich ziehen.

Diese Verhältnisse möge ein Versuch illustrieren, bei welchem eine Stunde unter den oben erwähnten Bedingungen Kohlensäure eingeleitet worden war. Die Titration mittels Widerstandsmessung ergab die folgende, in Fig. 2 dargestellte

Abhängigkeit des gemessenen Widerstandes in Ω von der Anzahl zugegebener Kubikzentimeter $^1/_{50}$ n. Lösung Bariumhydrat (vom Faktor 0·969, Lauge I). Man sieht deutlich das oberwähnte Minimum und das schärfer ausgeprägte Maximum des Widerstandes. Beim Überschreiten des Minimums beobachtet man auch den Beginn der Trübung, Ausfallen von neutralem $BaCO_3$, bei Überschreiten des Maximums eintretende Rotfärbung zugesetzten Phenolphtaleins im Sinne obiger Ausführungen. Die dem Maximum entsprechende Anzahl Kubikzentimeter $Ba(OH)_2$ entsprechen also die äquivalenten Mengen Kohlensäure in der übergedrückten Lösung von 55 cm^3. Um nun zu erfahren, nach welcher Zeit in Wasser bei den gewählten Versuchsbedingungen Sättigung eintritt, wurde unter gleichen Bedingungen verschiedene Zeiten lang eingeleitet, bis innerhalb zweier steigenden Zeiten die Konzentration der Kohlensäure sich nicht mehr änderte.

Es ergaben sich hierbei bei 16° die folgenden Resultate:

Tabelle I.

Versuch Nr.	Dauer der Einleitung in Stunden	Widerstandsmaximum für 55 cm^3 Lösung bei Kubikzentimeter $Ba(OH)_2$		In 100 cm^3 sind enthalten Gramm CO_2
		$^1/_{50}$ n. Lösung vom Faktor 0·969 Lauge I	$^1/_5$ n. Lösung[1] vom Faktor 0·865 Lauge II	
1[2]	1	129·0	—	0·100
2	5	164·5	—	0·127
3	6	—	18·2	0·126

Wir sehen also, daß nach fünfstündigem Einleiten unter den gegebenen Versuchsbedingungen ein Sättigungszustand erreicht wird. Allerdings stellt der letzterreichte Wert durch-

[1] Wir haben späterhin meist mit einer stärkeren $^1/_5$ n. Barythydratlösung vom Faktor 0·865 gearbeitet. Diese Lauge bezeichnen wir als Lauge II.

[2] Der Versuch 1 der Tabelle I entspricht der Darstellung in Fig. 2.

aus noch nicht den Sättigungszustand unter dem äußeren Atmosphärendruck dar. Für Atmosphärendruck beträgt die Löslichkeit von Kohlensäure in Wasser $0 \cdot 192\,g$ in $100\,g$ Wasser.[1]

Der von uns erreichte Zustand entspricht einem Gleichgewicht zwischen der durch die Einleitungsgeschwindigkeit bedingten Lösungsgeschwindigkeit der Kohlensäure unter oben angegebenen Bedingungen einerseits, der Abgabegeschwindigkeit durch Diffusion andrerseits, d. h. der Partialdruck von Kohlensäure über der Lösung bleibt kleiner als dem äußeren Druck entspricht. Daß man durch Steigerung der Einleitungsgeschwindigkeit die oben erwähnte Gleichgewichtslage erhöhen, also kohlensäurereichere Lösungen erhalten kann, zeigt der folgende Versuch, bei dem statt durch ein Kapillarrohr durch ein Kapillarbündel Kohlensäure in raschem Tempo eingeleitet wurde. Bereits nach 5 Minuten langem Einleiten bei 16° wurde ein Gleichgewichtszustand erreicht, bei dem $50\,cm^3$ Lösung $24 \cdot 8\,cm^3$ Lauge II verbrauchten, also $100\,cm^3$ Lösung einem Gehalt von $0 \cdot 188\,g$ Kohlensäure entsprachen, ein Wert, der dem oben erwähnten Sättigungswert bereits ziemlich nahe kommt.

Bei den analogen Versuchen mit alkoholischen Kohlensäurelösungen und Titration mit wässeriger Barythydratlösung haben wir durch zahlreiche Versuche nachweisen können, daß es notwendig ist, eine möglichst konzentrierte Lösung von Barythydrat zur Titration der alkoholischen Kohlensäurelösung zu verwenden. Je verdünnter die Lauge ist, desto kleiner ist das Verhältnis von zugefügtem Barythydrat zu der gleichzeitigen Verdünnung der Titrationsflüssigkeit mit Wasser. Da nun der Absorptionskoeffizient des Alkohols mit steigendem Wassergehalt stark abnimmt, um für etwa 20% Alkohol durch ein Minimum zu gehen,[2] tritt der Fall ein, daß während der Titration freie Kohlensäure ausgetrieben wird und zu geringe Werte erhalten werden. Mit steigender Konzentration der Lauge wird

---

[1] Bohr und Bock, Wied. Ann., *44*, 318; 1891.

[2] Winker, Wied. Ann., *37*, 24, und Just, Zeitschr. phys. Chemie, *37*, 342.

Abhängigkeit des gemessenen Widerstandes in Ω von der Anzahl zugegebener Kubikzentimeter $^1/_{50}$ n. Lösung Bariumhydrat (vom Faktor 0·969, Lauge I). Man sieht deutlich das oberwähnte Minimum und das schärfer ausgeprägte Maximum des Widerstandes. Beim Überschreiten des Minimums beobachtet man auch den Beginn der Trübung, Ausfallen von neutralem $BaCO_3$, bei Überschreiten des Maximums eintretende Rotfärbung zugesetzten Phenolphtaleins im Sinne obiger Ausführungen. Die dem Maximum entsprechende Anzahl Kubikzentimeter $Ba(OH)_2$ entsprechen also die äquivalenten Mengen Kohlensäure in der übergedrückten Lösung von 55 cm^3. Um nun zu erfahren, nach welcher Zeit in Wasser bei den gewählten Versuchsbedingungen Sättigung eintritt, wurde unter gleichen Bedingungen verschiedene Zeiten lang eingeleitet, bis innerhalb zweier steigenden Zeiten die Konzentration der Kohlensäure sich nicht mehr änderte.

Es ergaben sich hierbei bei 16° die folgenden Resultate:

Tabelle I.

Versuch Nr.	Dauer der Einleitung in Stunden	Widerstandsmaximum für 55 cm^3 Lösung bei Kubikzentimeter $Ba(OH)_2$		In 100 cm^3 sind enthalten Gramm CO_2
		$^1/_{50}$ n. Lösung vom Faktor 0·969 Lauge I	$^1/_5$ n. Lösung[1] vom Faktor 0·865 Lauge II	
1[2]	1	129·0	—	0·100
2	5	164·5	—	0·127
3	6	—	18·2	0·126

Wir sehen also, daß nach fünfstündigem Einleiten unter den gegebenen Versuchsbedingungen ein Sättigungszustand erreicht wird. Allerdings stellt der letzterreichte Wert durch-

[1] Wir haben späterhin meist mit einer stärkeren $^1/_5$ n. Barythydratlösung vom Faktor 0·865 gearbeitet. Diese Lauge bezeichnen wir als Lauge II.

[2] Der Versuch 1 der Tabelle I entspricht der Darstellung in Fig. 2.

aus noch nicht den Sättigungszustand unter dem äußeren Atmosphärendruck dar. Für Atmosphärendruck beträgt die Löslichkeit von Kohlensäure in Wasser $0 \cdot 192\,g$ in $100\,g$ Wasser.[1]

Der von uns erreichte Zustand entspricht einem Gleichgewicht zwischen der durch die Einleitungsgeschwindigkeit bedingten Lösungsgeschwindigkeit der Kohlensäure unter oben angegebenen Bedingungen einerseits, der Abgabegeschwindigkeit durch Diffusion andrerseits, d. h. der Partialdruck von Kohlensäure über der Lösung bleibt kleiner als dem äußeren Druck entspricht. Daß man durch Steigerung der Einleitungsgeschwindigkeit die oben erwähnte Gleichgewichtslage erhöhen, also kohlensäurereichere Lösungen erhalten kann, zeigt der folgende Versuch, bei dem statt durch ein Kapillarrohr durch ein Kapillarbündel Kohlensäure in raschem Tempo eingeleitet wurde. Bereits nach 5 Minuten langem Einleiten bei 16° wurde ein Gleichgewichtszustand erreicht, bei dem $50\,cm^3$ Lösung $24 \cdot 8\,cm^3$ Lauge II verbrauchten, also $100\,cm^3$ Lösung einem Gehalt von $0 \cdot 188\,g$ Kohlensäure entsprachen, ein Wert, der dem oben erwähnten Sättigungswert bereits ziemlich nahe kommt.

Bei den analogen Versuchen mit alkoholischen Kohlensäurelösungen und Titration mit wässeriger Barythydratlösung haben wir durch zahlreiche Versuche nachweisen können, daß es notwendig ist, eine möglichst konzentrierte Lösung von Barythydrat zur Titration der alkoholischen Kohlensäurelösung zu verwenden. Je verdünnter die Lauge ist, desto kleiner ist das Verhältnis von zugefügtem Barythydrat zu der gleichzeitigen Verdünnung der Titrationsflüssigkeit mit Wasser. Da nun der Absorptionskoeffizient des Alkohols mit steigendem Wassergehalt stark abnimmt, um für etwa 20% Alkohol durch ein Minimum zu gehen,[2] tritt der Fall ein, daß während der Titration freie Kohlensäure ausgetrieben wird und zu geringe Werte erhalten werden. Mit steigender Konzentration der Lauge wird

---

[1] Bohr und Bock, Wied. Ann., *44*, 318; 1891.

[2] Winker, Wied. Ann., *37*, 24, und Just, Zeitschr. phys. Chemie, *37*, 342.

dieser Fehler in steigendem Maße kleiner und ist, wie wir noch weiter unten sehen werden, bei der verwendeten Lauge II $^1/_5$n. vom Faktor 0·865 nicht mehr zu beobachten. Mit dieser Lauge durchgeführte Gehaltsbestimmungen ergaben die folgenden Resultate:

Tabelle II.

Zeit des Einleitens in Stunden	Auf 55 cm^3 Lösung verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter der Lauge II	In 100 cm^3 sind Gramm CO_2
1	41·0	0·287
2	40·5	0·280

Wie man aus den diesen Versuchen entsprechenden Kurven (siehe z. B. Fig. 3) ersieht, ist das Gesamtbild der Kurven ein ähnliches wie bei der Titration der wässerigen Lösung von Kohlensäure. Man erhält ein Maximum des Widerstandes bei einem Zusatz von Lauge, bei dem mit Phenolphtalein Rotfärbung eintritt, also das Auftreten eines Überschusses von $Ba(OH)_2$ angezeigt wird. Gegenüber den Titrationskurven wässeriger Lösungen beobachtet man, wie Fig. 3 es zeigt, schon bei den ersten Zusätzen von wässeriger Lauge eine mit steigendem Zusatz von Lauge zunehmende Trübung (und nicht erst vom Minimum des Widerstandes wie bei der Titration der wässerigen Kohlensäurelösungen).

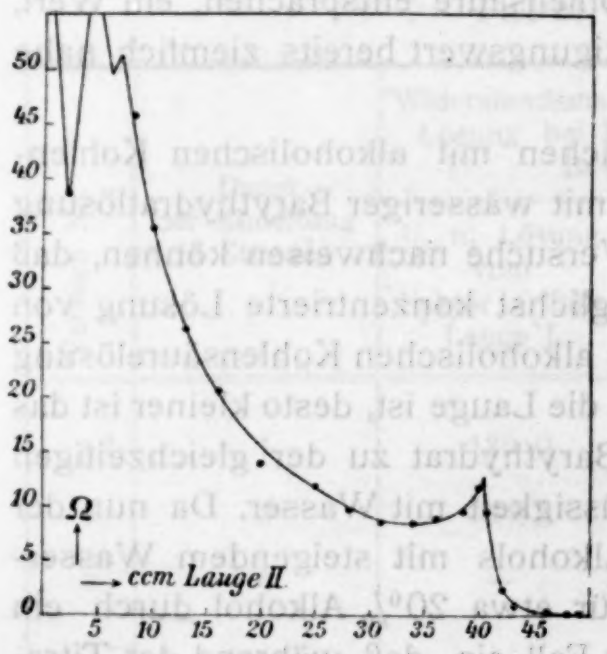


Fig. 3.

Hand in Hand damit gehen bei den kleineren Zusätzen von wässeriger Lauge starke, unregelmäßige Widerstands-

schwankungen. Wir möchten diese Erscheinung damit erklären, daß bei den ersten Zusätzen von wässeriger Lauge, lokal, gelöste Salze ausfallen, die beim nachfolgenden Rühren sich allmählich, teilweise wieder auflösen, was infolge von Umhüllungserscheinungen einige Zeit in Anspruch nimmt. Naturgemäß treten diese Erscheinungen in den Vordergrund, solange die Lösungen noch alkoholreich sind, d. i. bei den ersten Zusätzen, während sie späterhin bei größeren Zusätzen der wässerigen Lauge, wenn also die Lösungen wasserreicher geworden sind, nicht mehr in erheblichem Maße eintreten, weil sich hier die Lösungsgleichgewichte rascher beim Rühren einstellen.

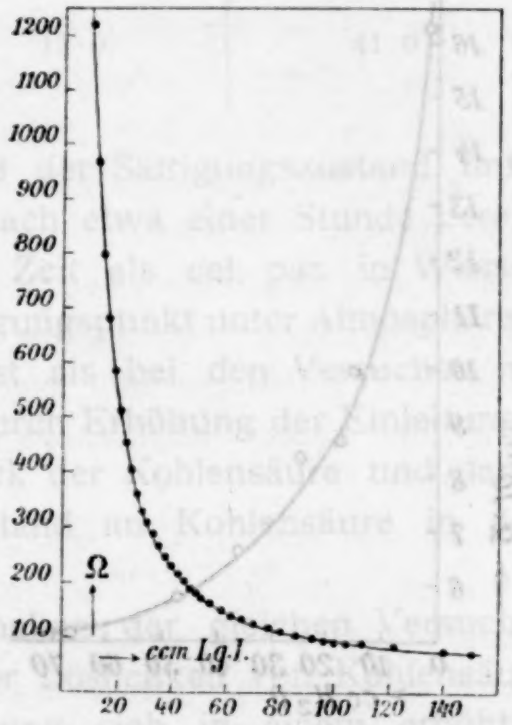


Fig. 4.

Daß diese Überschreitungserscheinungen nicht auf ausfallendes Bariumhydroxyd zurückzuführen sind, zeigt im besonderen Fig. 4, die den Verlauf der Widerstandsmessungen wiedergibt, wenn reiner, 95prozentiger Alkohol, der keine Kohlensäure gelöst enthält, mit der wässerigen Lauge I schrittweise versetzt wird, indem hier diese Unregelmäßigkeiten nicht auftreten. Jedenfalls sind aber die erwähnten Erscheinungen für das Endresultat der Titration: aus dem maximalen Widerstand auf den Kohlensäuregehalt der ursprünglichen Lösung zu schließen, ohne Belang. Daß das Maximum bei Titration alkoholischer Lösung einer geringeren Widerstandssteigerung entspricht als bei Titration von wässerigen Lösungen, erklärt sich damit, daß diese Kurven gewissermaßen eine Zerrung in einer den Ordinaten parallelen Richtung nach abwärts erleiden, weil hier einmal durch Zusatz von Wasser als solchem der a priori höhere Widerstand des Lösungsmittels abnimmt, wie im besonderen in Fig. 5 ersichtlich ist, wo die Wider-

standsänderung von 50 cm^3 95prozentigen Alkohols bei Zusatz einer steigenden Anzahl von Kubikzentimetern Wasser eingetragen ist. Außerdem wirkt in gleicher Richtung auf die Kurvenbildung zerrend der Umstand, daß mit steigendem Wassergehalt die steigende Dissoziation der gelösten Salze den Widerstand in steigendem Maße vermindert.

Um uns zu überzeugen, daß ein Entweichen von Kohlensäure während der Titration bei unserer Versuchsanordnung, d. i. bei Verwendung von Lauge II in nennenswertem Betrage nicht mehr eintritt, stellten wir die folgenden Versuche an:

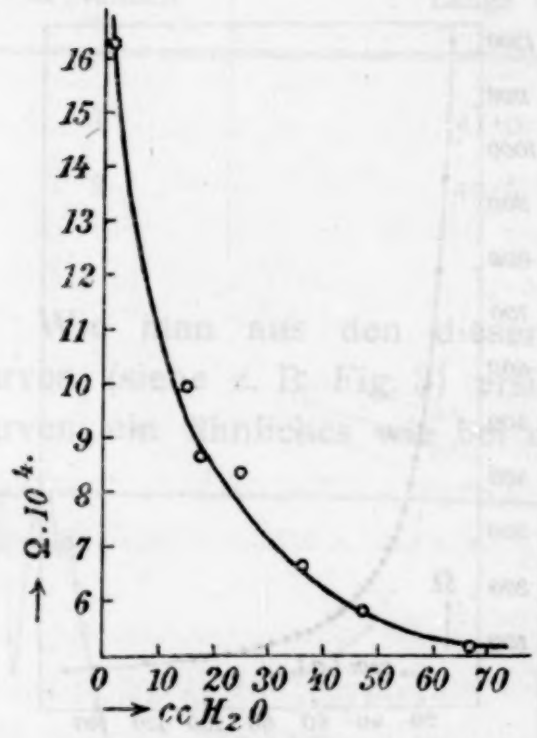


Fig. 5.

Es wurden kleinere Mengen 20 cm^3 von 95prozentigem Alkohol im Gefäß *A* gesättigt und ein aliquoter Teil in das Gefäß *B* übergedrückt, in welchem sich von vornherein 40 cm^3 reinen, 95prozentigen Alkohols befanden, so daß also eine verdünnte Lösung von CO_2 zur Titration mit Lauge II kam, in der ein Entweichen von Kohlensäure während der Titration nicht zu befürchten war. Wäre bei den obigen Versuchen noch ein Entweichen von Kohlensäure eingetreten, so müßte bei diesen Versuchen zweifelsohne eine höhere Anzahl Kubikzentimeter der Lauge II verbraucht worden sein. Dies war jedoch nicht der Fall, wie folgende Zusammenstellung (Tabelle III) zeigt, so daß ohne weiteres obige Versuchsanordnung, in der die unverdünnte Lösung mit der stärkeren Lauge titriert wurde, ohne Bedenken angewendet werden konnte.

Das Zusammenfallen der Versuchsergebnisse beider Versuchsreihen sieht man besonders gut in Fig. 10, wo erstere Versuche (der Tab. II) mit +, letztere (der Tab. III) mit × eingezeichnet sind.

Tabelle III.

Zeitdauer des Einleitens in Minuten	In Gefäß *B* übergedrückte Menge in Kubikzentimeter	Zur Titration verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter der Lauge II	Für 55 cm^3 zur Titration verbrauchte Kubikzentimeter
15	17·5	8·0	25·0
30	17·5	12·7	40·0
60	17·5	13·0	41·0

Die Versuche zeigen, daß der Sättigungszustand unter den gegebenen Bedingungen nach etwa einer Stunde bereits erreicht ist, also in kürzerer Zeit als cet. par. in Wasser, andrerseits aber auch vom Sättigungspunkt unter Atmosphärendruck noch weiter entfernt ist als bei den Versuchen mit Wasser. Auch hier läßt sich durch Erhöhung der Einleitungsgeschwindigkeit der Partialdruck der Kohlensäure und damit der erreichbare Sättigungszustand an Kohlensäure in den Lösungen steigern.

Es ist klar, daß bei Einhalten der gleichen Versuchsbedingungen eine Erhöhung der Löslichkeit von Kohlensäure in alkoholischer Chlorophyllösung sich in einem erhöhten Gehalt an Kohlensäure bei dem unter gegebenen Bedingungen zu erreichenden Sättigungszustand äußern müßte, wenngleich natürlich in beiden Fällen der Sättigungszustand von dem jeweiligen für Kohlensäure unter Atmosphärendruck verschieden wäre.

3. Versuche mit alkoholischer Chlorophyllösung.

a) Herstellung der Chlorophyllösung und Titration der Lösung mit Wasser und Lauge I.

Um die Verhältnisse in den lebenden Pflanzen möglichst nachzuahmen, haben wir zu den Versuchen eine alkoholische Lösung von Rohchlorophyll in ähnlicher Weise hergestellt, wie dies von Willstätter angegeben wurde.

Brennesselblätter wurden in gedämpftem Licht bei 32° bis 38° getrocknet und die getrockneten Blätter durch wiederholtes rasches Durchsaugen auf einer Nutsche mit 95prozentigem Alkohol extrahiert. Mit ein und derselben Menge des Lösungsmittels wurde etwa 20mal durchgesaugt. Diese Lösung wurde, um stets vergleichbare Lösungen zu erreichen, kolorimetrisch definiert; und zwar entsprachen einer Chlorophyllösung der Höhe von 18 *mm* dem Farbton und Intensität nach eine Flüssigkeitssäule von 93 *mm* einer gemischten Lösung von 20 cm^3 Nickelammoniumsulfat[1] und 0·35 cm^3 Kaliumbichromat.[2] Solche Chlorophyllösungen sollten nun nach dem Einleiten von Kohlensäure mit wässeriger Lauge titriert werden.

Nach Literaturangaben[3] entsteht beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit mindestens der dreifachen Menge Wasser eine kolloidale Lösung des Chlorophylls. Durch Zusatz, beziehungsweise Anwesenheit von Salzen oder einer kleinen Menge von Kalilauge oder von Mineralsäure wird das Chlorophyll aus seiner kolloidalen Lösung abgeschieden (Willstätter).

Da wir absichtlich eine recht konzentrierte Lösung verwendeten, war bei der Titration die gleichzeitige Abscheidung von Chlorophyll zu erwarten. Um uns nun Rechenschaft zu geben, wie derartige Zustandsänderungen die aufzunehmenden Widerstandskurven beeinflussen, haben wir die Änderung des Widerstandes der zu verwendenden Chlorophyllösung ohne vorher Kohlensäure einzuleiten, bei steigendem Zusatz von Wasser (Kurve in Fig. 6) untersucht.

Von vornherein muß man daran festhalten, daß die Lösung von Chlorophyll besser leitet als reiner, 95prozentiger Alkohol, weil eben elektrisch geladene Teilchen in der Lösung enthalten sind.

Bei geringen Wasserzusätzen wird, wie aus Fig. 6 zu sehen ist, die Leitfähigkeit infolge steigender Dissoziation erhöht, also der Widerstand vermindert. Mit weiter steigendem

---

[1] 85 g Salz im Liter.

[2] $^1/_{30}$ molar.

[3] E. Schmidt, Pharmac. Chem., p. 2030.

Wassergehalt und steigender Fällung kolloidalen Chlorophylls werden die leitenden Teile in steigendem Maße niedergeschlagen, beziehungsweise in Form eines Adsorptionsgleichgewichtes mitgerissen, so daß der Widerstand der Lösung sich der Richtung nach dem hohen Widerstand des schließlich erreichten Alkohol—Wassergemisches nähert.

Daß natürlich auch hier beim Eintreten einer Fällungsreaktion Überschreitungserscheinungen eintreten, ist nicht ver-

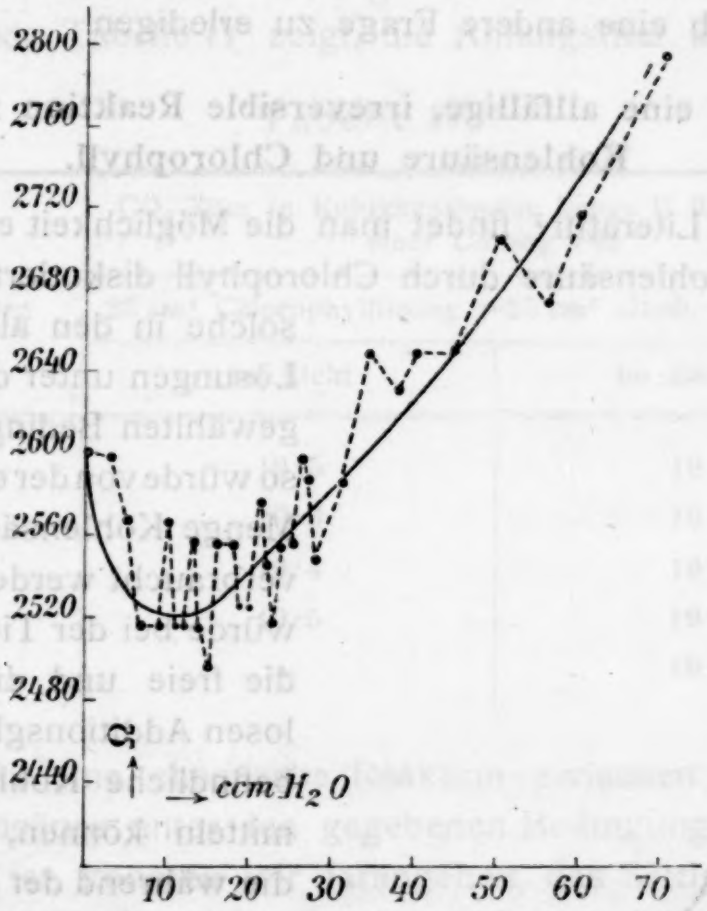


Fig. 6.

wunderlich. Gleichwohl zeigt Fig. 6 in großen Zügen das skizzierte Bild (stark ausgezogene Mittelkurve).

Um zu übersehen, ob bei Titration mit einer wässerigen Lauge diese erwähnten Fremdstoffe das Ergebnis einer Kohlensäuretitration beeinflussen können, haben wir auch die Widerstandsänderung einer alkoholischen Chlorophyllösung bei Zusatz von Lauge I untersucht. Fig. 7 gibt die diesbezüglichen Versuchsergebnisse wieder. Wie man sieht, ist der Gesamtverlauf der Widerstandskurve ganz analog der bei Zugabe

von Lauge I zu 95prozentigem Alkohol (cf. Fig. 4) erhaltenen, indem die Erhöhung der Leitfähigkeit durch $Ba(OH)_2$ superponierend den Kurvencharakter bestimmt. Diese Versuche zeigen also, wie auch noch im folgenden ausgeführt werden soll, die Möglichkeit der Durchführung der Titration von Kohlensäure in Chlorophyllösungen mittels Leitfähigkeitsmessung. Natürlich war zu erwarten, daß der Kurvenverlauf gegenüber dem Verhalten in reinem, 95prozentigem Alkohol eine Änderung erfahren wird. Außer diesen Vorarbeiten war jedoch noch eine andere Frage zu erledigen.

b) Über eine allfällige, irreversible Reaktion zwischen Kohlensäure und Chlorophyll.

In der Literatur[1] findet man die Möglichkeit einer Reduktion von Kohlensäure durch Chlorophyll diskutiert. Tritt eine solche in den alkoholischen Lösungen unter den von uns gewählten Bedingungen ein, so würde von der eingeleiteten Menge Kohlensäure ein Teil verbraucht werden und man würde bei der Titration wohl die freie und die in einem losen Additionsgleichgewicht befindliche Kohlensäure ermitteln können, nicht aber die während der Einleitungszeit etwa reduzierte Kohlensäure, d. h. die erhaltenen Ergebnisse wären erheblich gefälscht. Da für die zur Beantwortung der eingangs gestellten Frage eingeschlagene Methode Vorbedingung ist, daß eine solche Reaktion nicht unter den von uns gewählten Bedingungen eintritt, mußte zunächst die Vorfrage nach einer solchen Reaktion erledigt werden.

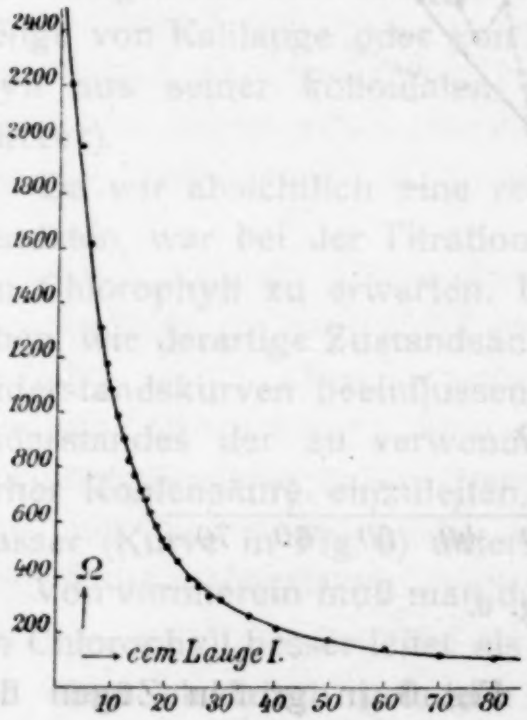


Fig. 7.

[1] Abderhalden, Biochem. Handlexikon, 6. Band, p. 2.

Daß ein Verbrauch von Kohlensäure durch chemische Reaktion mit Chlorophyll unter den von uns gewählten Bedingungen nicht stattfindet, geht einwandfrei aus Versuchen hervor, bei denen je 50 cm^3 einer Mischung der oben definierten Chlorophyllösung und einer alkoholischen Kohlensäurelösung, von der 100 cm^3 78 cm^3 der Barytlauge II entsprachen, zu gleichen Teilen im Licht und im Dunkeln in einigen gasdicht verschlossenen Flaschen bei verschiedener Zeitdauer im Thermostaten bei 16° stehen gelassen wurden. Es bleiben, wie folgende Tabelle IV zeigt, die Anfangstiter konstant.

Tabelle IV.

Zeit in Stunden	CO_2-Titer in Kubikzentimeter Lauge II für je 50 cm^3 einer Lösung von	
	25 cm^3 Chlorophyllösung + 25 cm^3 alkoh. CO_2-Lösung	
	im Licht	im Dunkeln
0	19·5	19·5
1	19·3	19·2
2	19·4	19·6
5	19·5	19·4
6	—	19·5

Da also eine chemische Reaktion zwischen Chlorophyll und Kohlensäure unter den gegebenen Bedingungen nicht zu befürchten ist, konnten wir darangehen, das Sättigungsgleichgewicht von Kohlensäure in den Chlorophyllösungen unter den oben angegebenen Bedingungen zu studieren.

c) Sättigungsgleichgewicht von Kohlensäure in Chlorophyllösungen im Licht und im Dunkeln.

Die Bedingungen der Versuche waren die gleichen, wie sie auf p. 662 ausführlich beschrieben sind.

Hier sind zwei Serien von Versuchen zu unterscheiden:

1. solche, bei denen die Gesamtapparatur im Lichte,
2. solche, bei denen die Gesamtapparatur schwarz lackiert war und sich außerdem in einem Dunkelkasten befand.

Folgende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse wieder:

Tabelle V.

Nr.	Versuche	Einleitungszeit	CO_2-Titer in Kubikzentimeter Lauge II			
			a) bei direkter Titration von	*b)* bei Titration einer in 40 cm^3 in überschüss. Alkohol übergedrückten Menge von	Für *a* oder *b* verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter Lauge II	55 cm^3 der Lösung entsprechen Kubikzentimeter Lauge II
1	im Tageslicht	—h 10m	55·0	—	14·9	14·9
2		— 15m	55·0	—	26·5	26·5
3		2 —	55·0	—	41·0	41·0
4		4 —	55·0	—	41·5	41·5
5		— 15	—	18·4	9·0	27·0
6		— 30	—	18·0	13·0	39·0
7		1 —	—	17·0	12·5	40·1
8	im Dunkeln	—h 25m	55·0	—	34·0	34·0
9		1 5	55·0	—	40·0	40·0
10		4 10	55·0	—	41·5	41·5

Die verbrauchten Kubikzentimeter Lauge II dieser Tabelle entsprechen der Anzahl der jeweilig zugegebenen Kubikzentimeter der Lauge II, von der ab eine scharf ausgeprägte Zunahme der Leitfähigkeit (Abnahme des Widerstandes) eintritt infolge des Überschusses von $Ba(OH)_2$. Die bei der Titration der kohlensäurehaltigen Chlorophyllösungen erhaltenen Widerstandskurven zeigen nämlich einen etwas anderen Verlauf als die bei der Titration von kohlensäurehaltigem Alkohol erhaltenen. Aus den in den Fig. 8 und 9 beispielsweise dargestellten Widerstandskurven (welche den Versuchen 1 und 8 der Tabelle V entsprechen) sieht man, daß der Widerstand bei Laugezusätzen zuerst bis auf unwesentliche, durch Überschreitungserscheinungen erklärbare Schwankungen konstant bleibt, um dann von einem bestimmten Zusatz an rapid abzufallen. Der so erhaltene Knickpunkt in den Widerstands-

kurven gibt den Beginn des Auftretens von überschüssigem $Ba(OH)_2$, also des eben erfolgenden völligen Ausfällens der freien Kohlensäure, beziehungsweise auch allfällig absorbierter Kohlensäure an. Denn letztere müßte infolge Gleichgewichtsstörung mittitriert werden, falls man die Titration genug langsam und unter stetem Rühren durchführt. In der Tat fällt der Knickpunkt auch hier wieder mit dem Beginn der Rotfärbung zugesetzten Phenolphtaleins zusammen, wovon wir uns bei einigen Versuchen im Tageslicht überzeugten. Stellt man die Mengen der in 55 cm^3 ge-

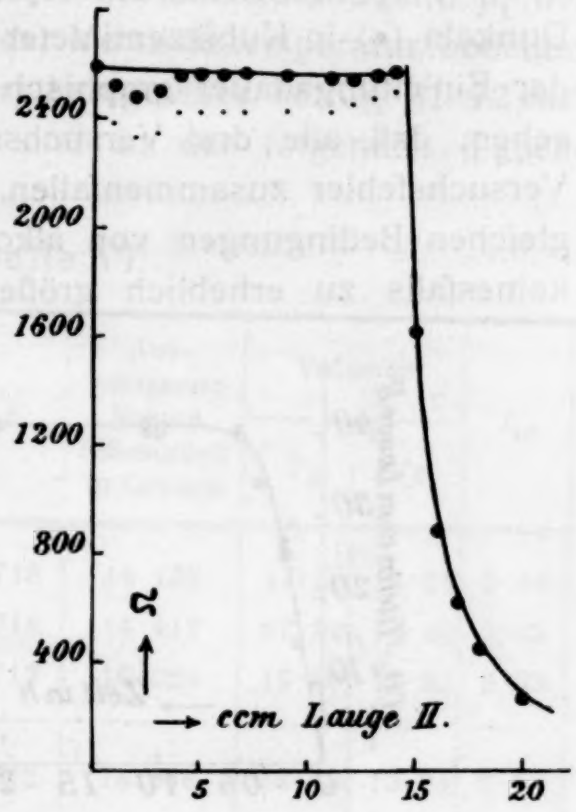


Fig. 8.

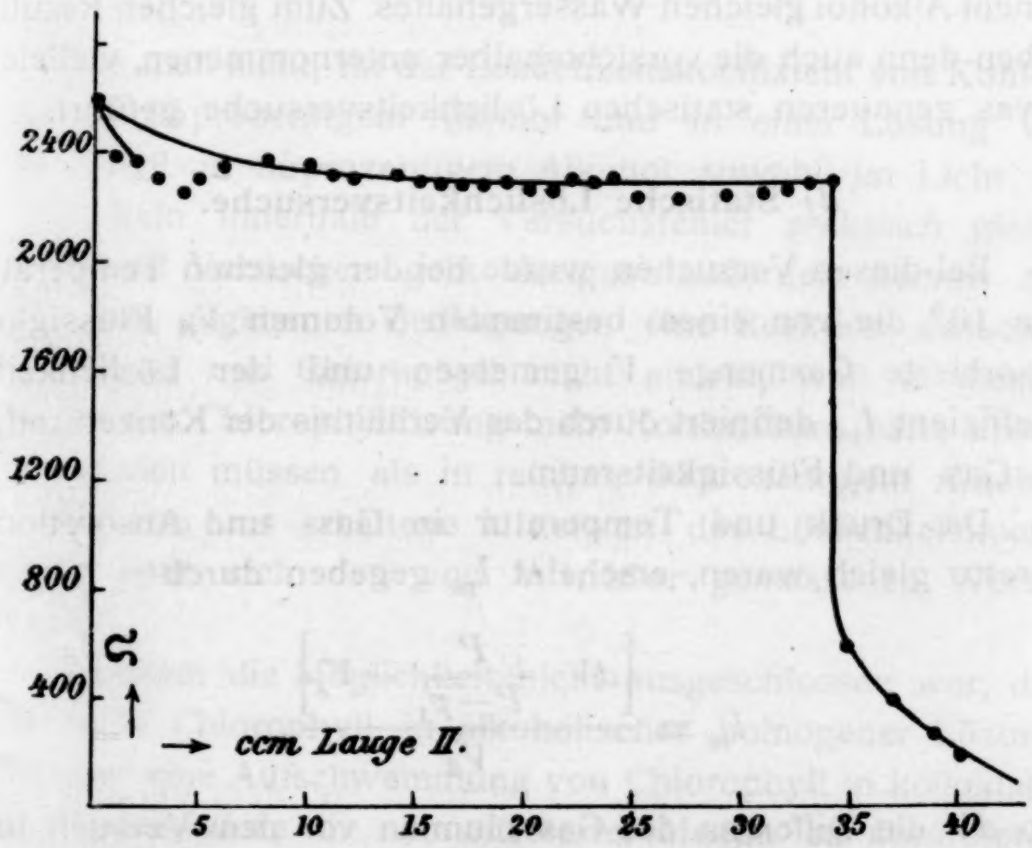


Fig. 9.

lösten Menge Kohlensäure in Alkohol (+ Tab. II, × Tab. III) in der oben definierten Chlorophyllösung in Licht (○) und im Dunkeln (●) in Kubikzentimeter Lauge II in Abhängigkeit von der Einleitungsdauer graphisch dar (siehe Fig. 10), so ist zu sehen, daß alle drei Versuchsserien praktisch innerhalb der Versuchsfehler zusammenfallen. Kohlensäure wird also unter gleichen Bedingungen von alkoholischen Chlorophyllösungen keinesfalls zu erheblich größeren Beträgen gelöst als von

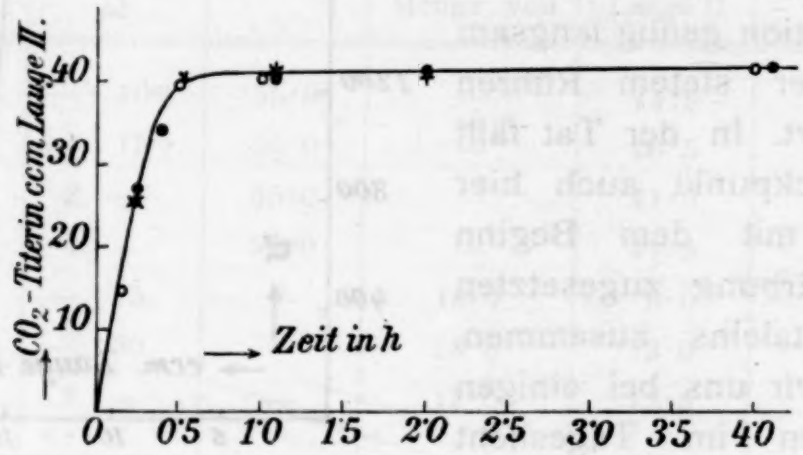


Fig. 10.

reinem Alkohol gleichen Wassergehaltes. Zum gleichen Resultat haben denn auch die vorsichtshalber unternommenen, vielleicht etwas genaueren statischen Löslichkeitsversuche geführt.

d) Statische Löslichkeitsversuche.

Bei diesen Versuchen wurde bei der gleichen Temperatur von 16° die von einem bestimmten Volumen V_{fl} Flüssigkeit absorbierte Gasmenge V gemessen und der Löslichkeitskoeffizient l_{16} definiert durch das Verhältnis der Konzentration im Gas- und Flüssigkeitsraum.

Da Druck und Temperatur in Gas- und Absorptionsbürette gleich waren, erscheint l_{16} gegeben durch

$$l_{16} = \frac{\left[dV \cdot \frac{P}{P - p_1} - V_g\right]}{V_{fl}},$$

wo dV die Differenz des Gasvolumina vor dem Versuch und nach erfolgter Absorption, V_g das Volumen des Gasraumes

im Absorptionsgefäß und V_{fl} das Volumen der Flüssigkeit im Absorptionsgefäß, P den äußeren Barometerstand und p_1 den Partialdruck der Lösung bei der Versuchstemperatur bedeutet. Der gesamte Inhalt des Absorptionsgefäßes betrug 31·72 cm^3.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle VI.

Versuch mit		dV	P	Ausgelassene Menge Flüssigkeit in Gramm	Volumen		l_{16}
					V_g	V_{fl}	
95prozentigem Alkohol		49·3	718	14 158	17·50	14·22	2·44
		50·1	718	14·417	17 32	14·40	2·48
		47·1	712	16·024	19·80	11·92	2·53
Chlorophyll-lösung in 95prozentig. Alkohol	im Lichte	47·3	712	14·876	18·38	13·34	2·37
	im Dunkeln	48·7	712	14·625	18·06	13·66	2·44

Wie man sieht, ist der Löslichkeitskoeffizient von Kohlensäure in 95prozentigem Alkohol und in einer Lösung von Chlorophyll in 95prozentigem Alkohol sowohl im Licht als im Dunkeln innerhalb der Versuchsfehler praktisch gleich. Aus diesen Versuchen geht übrigens außerdem hervor, daß unter den gegebenen Bedingungen eine Reaktion zwischen Kohlensäure und Chlorophyll nicht eintritt, weil in diesem Falle in der Chlorophyllösung mehr Kohlensäure hätte absorbiert werden müssen als in reinem, 95prozentigem Alkohol.

Der von uns erhaltene Mittelwert des Löslichkeiskoeffizienten paßt sich den von Winkler gemessenen Werten gut an.

Nachdem die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, daß zwar nicht Chlorophyll in alkoholischer homogener Lösung, wohl aber eine Aufschwemmung von Chlorophyll in kolloidaler Form Kohlensäure in nennenswerter Menge zu absorbieren vermag, hat Herr stud. phil. Csányi, dem wir für seine Mit-

arbeit an dieser Stelle unseren Dank sagen, auf Veranlassung des einen von uns folgende Versuche angestellt: Es wurde je 50 cm^3 Wasser und 50 cm^3 der oben beschriebenen Lösung von Chlorophyll in 95prozentigem Alkohol unter Zusatz von 5 cm^3 einer gesättigten Natriumsulfatlösung rasch gemischt und die Glasbürette mit dieser Mischung rasch gefüllt und nach Herstellung der Verbindung mit der Absorptionsbürette je 12 cm^3 ausfließen gelassen. In einer solchen Mischung erfolgt die Fällung des kolloidalen Chlorophylls in Flocken mit genügender Langsamkeit, so daß die Fällung und teilweise Entleerung der Gasbürette mit noch homogener Lösung erfolgt. Während der unter Schütteln erfolgenden Absorption der Kohlensäure fällt nun das Chlorophyll fast vollständig in Form von kolloidalen Flocken aus, so daß am Ende des Versuches die Löslichkeit der Kohlensäure in 45·3prozentigem Alkohol mit bestimmt konstantem Na_2SO_4-Gehalt in dem Chlorophyll in Form fester kolloidaler Flocken mit großer Oberfläche aufgeschwemmt ist, gemessen wurde.

Tabelle VII.[1]

	Versuche mit einer Mischung von	
	50 cm^3 Wasser+50 cm^3 95prozentigem Alkohol und 5 cm^3 ges. Na_2SO_4-Lösung	50 cm^3 Wasser+50 cm^3 Chlorophyllösung in 95prozentigem Alkohol und 5 cm^3 ges. Na_2SO_4-Lösung
dV 1.....	28·55	28·55
dV 2.....	28·50	28·60
dV 3.....	28·40	28·60
dV 4.....	28·60	28·80
dV 5.....	28·50	28·60
dV 6.....	28·70	—
dV im Mittel..	28·56	28·62
P (Millimeter)..	736	736
V_g	12·0	12·0
V_{fl}	19·72	19·72
$l_{12·4°}$	0·870	0·874

[1] Der Partialdruck p_1 der Mischung wurde zu 20 mm Hg geschätzt; die Versuchstemperatur betrug hier 12·4° C.

Um den allfälligen Einfluß solchen Chlorophylls auf die Kohlensäureabsorption festzustellen, wurde andererseits eine Reihe von Parallelversuchen mit Mischungen von 50 cm^3 Wasser, 50 cm^3 95 prozentigem Alkohol und 5 cm^3 derselben gesättigten Natriumsulfatlösung angestellt.

Wie die in Tabelle VII wiedergegebenen Versuche zeigen, sind die aus den Mittelwerten beider Versuchsreihen berechneten Absorptionskoeffizienten in beiden Fällen praktisch gleich. Die geringe Erhöhung bei Anwesenheit von aufgeschwemmtem Chlorophyll fällt durchaus in die Fehlergrenze der Messung.

Über Pyrokondensationen in der aromatischen Reihe

Von

Hans Meyer und Alice Hofmann

Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1916)

Die sogenannten pyrogenen Reaktionen, bei denen organische Verbindungen über ihre Stabilitätsgrenze erhitzt werden, haben, obwohl diese Operation seit den frühesten Zeiten chemischen Arbeitens ausgeübt wird, im großen und ganzen wenig Ergebnisse geliefert, die für Zwecke der Synthese oder der Konstitutionsaufklärung wertvoll geworden wären.

Dies hat hauptsächlich darin seinen Grund, daß man meist nicht die Temperatur aufgesucht hat, oder einzuhalten imstande war, bei der die primären Zersetzungsprodukte entstehen, sondern so stark erhitzt hat, daß entweder nur die stabilsten Kohlenstoffverbindungen, wie Methan, Äthylen und Acetylen, oder die Kondensations- und Polymerisationsprodukte der letzteren, Benzol, Naphtalin usw., resultierten. Diese werden denn auch bei solcher Art des Arbeitens stets gefunden, mit welchem Ausgangsmaterial immer man gearbeitet haben mag.

Vielfach hat man auch nicht dafür gesorgt, daß die zu verändernde Substanz und ihre Zerfallsprodukte nicht weiter miteinander reagieren, oder hat sogar, durch Anwendung von Druck und geschlossenen Gefäßen, solche Verhältnisse eigens geschaffen, wie für die Ölgasbereitung, wodurch wohl praktischen Zwecken gedient wird, aber gleichzeitig jede Möglich-

keit entschwindet, über das Wesen der Vorgänge Bestimmtes zu erfahren.

Wenn man von den auf etwas ferner liegendem Gebiet ausgeführten Arbeiten von Haber[1] und der Einzeluntersuchung von Smith und Lewcock[2] über die Umwandlung von Benzol in Diphenyl absieht, sind fast nur die Versuche von Walther Löb[3] — die sich freilich auch nur auf einige wenige Substanzen beziehen — als einwandfrei zu bezeichnen.

Wir haben uns deshalb die Aufgabe gestellt, das Verhalten der wichtigsten unzersetzt vergasbaren, organischen Verbindungen bei ihrer Zerfallstemperatur zu studieren, und zwar unter Versuchsbedingungen, die eine Verschleierung oder Komplikation des Vorganges nach Möglichkeit ausschließen.

Weitere Versuche, von denen manche von uns schon ausgeführt worden sind, sollen das Verhalten von Substanzgemischen zum Gegenstand haben.

In der vorliegenden Arbeit sind Beobachtungen an aromatischen, halogenfreien Verbindungen beschrieben; in der nächsten Mitteilung wollen wir über unsere Erfahrungen mit halogensubstituierten Benzolderivaten berichten.

Die von uns eingeschlagene Arbeitsmethode war die von Löb, mit den Einzelfällen angepaßten Abänderungen des Apparats, den wir überhaupt einfacher gestalten konnten.

Der

Apparat zum Überhitzen der Dämpfe

besteht aus einem Kjeldahlkolben von zirka 35 cm^3 Inhalt, 30 *mm* Halsdurchmesser und Halslänge von 0·3 bis 1·00 *m*. Auf den Hals kann noch ein Kühler gezogen werden.

Durch einen aufgesetzten Kork, der mit Chromgelatine gedichtet ist, wird noch ein Steigrohr geführt. Außerdem sind zwei Kupferdrähte durchgezogen, $d = 1 \cdot 7$ *mm*, deren einer mit

---

[1] Habilitationsschrift, Karlsruhe 1896.

[2] Soc., *101*, 1453 (1912).

[3] B., *34*, 915 (1901). Z. El., *7*, 903 (1901); *8*, 775, 777 (1902); *9*, 903 (1903); *10*, 505 (1904); *11*, 938 (1905).

einer Glasröhre überzogen und durch Eisendrahtschlingen an den anderen befestigt wird. Die Drähte ragen bis in die Mitte des Kolbenbauches, sind hier auseinandergebogen, an den Enden hakig gekrümmt und tragen Glasrohrstückchen, die einer direkten Berührung des Metalls mit der Glaswand vorbeugen sollen.

Die Drahtenden verbindet ein über einen Bleistift oder dgl. zur Spirale gewundener Platindraht von 0·2 bis 0·3 *mm* Durchmesser und 25 *cm* Länge. Die einzelnen Schlingen der Spirale dürfen einander natürlich nicht berühren.

Die oberen herabgebogenen Enden der Kupferdrähte werden durch Klemmschrauben mit dem Stromkreis verbunden. Man arbeitet mit Wechselstrom von 100 bis 120 Volt und Widerständen, die gestatten, den Draht allmählich bis zur Gelbglut zu erhitzen. Man kann ganz gut mehrere gleichartig gebaute Apparate hintereinanderschalten, wenn man gleichdimensionierte Drahtspiralen benutzt.

Die Temperatur wird so gewählt, daß, wie aus einem Vorversuche zu ersehen, eben die Zersetzung statthat, sekundäre Zerfallsreaktionen aber noch tunlichst vermieden werden können.

Der Draht hat meist 700 bis 800°, entsprechend mehr oder weniger heller Rotglut.

Übereinstimmend mit Löb haben wir gefunden, daß das Material, aus dem der glühende Draht besteht, für die Versuchsresultate gleichgültig ist, da sich seine Oberfläche sofort mit einer ganz dünnen, festanhaftenden Kohlenstoffschicht bedeckt. Löb verwendet deshalb direkt Kohlenfäden. Wir haben Platindraht vorgezogen, an dem der Kohlenstoff, der zum eigentlichen Stromleiter wird, in glatter, gleichmäßig starker, nicht abblätternder Schicht haftet. Andere Metalle, wie Eisen oder Nickel, oder Legierungen, wie Nichrom, haben uns nicht so gute Dienste geleistet.

Als Bad haben wir Wood'sche Legierung oder Blei benutzt, in manchen Fällen auch mit direkter Flamme erhitzt.

1. Verhalten der Benzolhomologen bei der Überhitzung.

Benzol.

Vom Benzol selbst wissen wir,[1] daß es primär nach der Gleichung



unter Diphenylbildung zerfällt. Die niedrigste Temperatur, bei der wir mit Sicherheit Reaktion beobachten konnten, war 650°.

Die von mehreren Autoren als Nebenreaktion angegebene Bildung von Diphenylbenzolen haben wir leicht vermeiden können.

Toluol.

Nach Berthelot[2] entsteht aus Toluol bei Glühhitze:

Benzol, Naphtalin, Anthracen, Chrysen, Benzerythren neben anderen nicht näher charakterisierten Substanzen.

Nach Graebe[3] bildet sich außerdem:

Diphenyl, Phenanthren, ein oder zwei Ditolyle, aber kein Naphtalin.

Ferko[4] fand:

Styrol, Naphtalin, Diphenyl, gelbes Öl vom Siedepunkt 270 bis 280°, Phenanthren und Anthracen.

Wie man sieht, sind die angegebenen Resultate widersprechend und ganz wertlos.

Erhitzt man Toluoldampf mehrere (4 bis 8) Stunden lang auf dunkle Rotglut, so erhält man nach dem Abdestillieren des unveränderten Anteils, der kein Benzol enthält, einen schwach gelben Rückstand, der sehr rasch beinahe vollständig fest wird.

Die aus langen, fast farblosen Nadeln bestehende Krystallmasse wurde zwischen Filterpapier abgepreßt. Nach einmaligem

---

[1] Berthelot, Z. 1866, 707. — Schultz, B. *9*, 547 (1876). — Hübner, Ann. 209, 339 (1881). — La Cote und Sorger, Ann. *230*, 5 (1885). — Smith und Lewcock, a. a. O., und Andere.

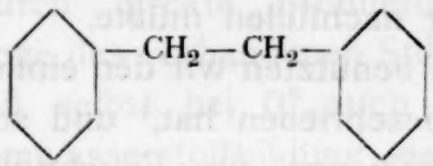
[2] Bull. *7*, 218 (1867). — Ann. ch. ph. (4), *12*, 130 (1870).

[3] B. *7*, 48 (1874).

[4] B. *20*, 662 (1887).

Umkrystallisieren aus Alkohol war das Produkt vollkommen rein. Schöne, bei 51 bis 52° schmelzende, glänzende, farblose Krystalle.

Die Analyse ergab für die Formel $C_{14}H_{14}$ stimmende Werte. Die Substanz ist demnach als Dibenzyl



anzusehen, das schon auf verschiedene Weise aus Toluol erhalten worden ist, so von Moritz und Wolffenstein[1] mittels wässeriger Kaliumpersulfatlösung und von Ciamician und Silber[2] bei der vielmonatigen Belichtung einer Mischung von Toluol und Benzophenon, welch letzteres dabei zu Benzopinakon reduziert wird.

Es ist sehr bemerkenswert, daß bei der vorsichtigen Überhitzung des Toluols so gut wie ausschließlich der Seitenkettenwasserstoff abgesprengt wird und die Reaktion in gleicher Weise vor sich geht, wie in der Kälte durch Persulfat und Sonnenlicht.

Erhitzt man den Toluoldampf stärker, also zur hellen Rotglut, so tritt die Menge des krystallisierbaren Anteils zurück. Die Flüssigkeit bleibt entweder, nach dem Abtrennen des Vorlaufs, bei Zimmertemperatur flüssig oder scheidet nur einige Krystalle ab.

Die gelbliche Flüssigkeit wurde fraktioniert und Anteile von 260 bis 275°, 275 bis 285° und 285 bis 330° erhalten.

Die beiden ersten Fraktionen, die die Hauptmenge ausmachten, wurden bei —80° ausgefroren und dazu ein Verfahren angewendet, das uns auch sonst oft sehr gute Dienste geleistet hat und für geeignete Fälle empfohlen werden kann.

Das Öl wurde in Eprouvetten mit dem gleichen Volum Petroleumpentan vermischt und verschlossen in ein Weinholdsches versilbertes Gefäß getaucht, das mit Aceton und festem Kohlendioxyd beschickt war.

---

[1] B. *32*, 433 (1899).

[2] B. *43*, 1537 (1910).

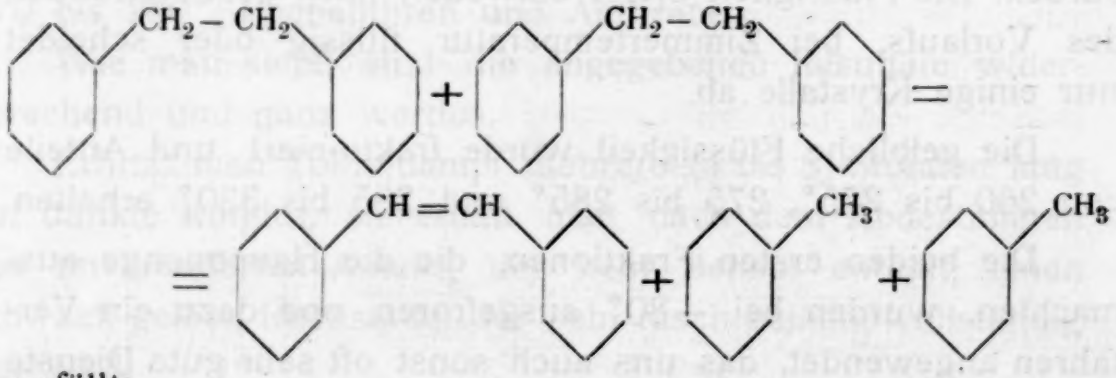
Meist schon nach sehr kurzer Zeit beginnt die Krystallisation, die durch einen den Stopfen durchsetzenden Glasstab angeregt werden kann.

In solchen Gefäßen läßt sich die Substanz viele Stunden lang, etwa über Nacht, bei —80° erhalten, ohne daß man neue Kältemischung nachfüllen müßte.

Zum Absaugen benutzten wir den einfachen Apparat, den der eine von uns beschrieben hat,[1] und sorgten durch Überziehen einer Gummikappe für Feuchtigkeitsabschluß. Der Raum zwischen den beiden Trichtern wurde mit der Kältemischung gefüllt. Die abgesaugte feste Masse wurde noch stark, bei Zimmertemperatur, abgepreßt und aus Alkohol in Fraktionen krystallisiert.

Es wurde so ein schwerer löslicher Anteil abgetrennt, der nach genügender Reinigung als Dibenzyl erkannt wurde, und ein leichter löslicher Teil, der sich durch den Schmelzpunkt 123 bis 124°, Mischschmelzpunkt und Überführung in das in seideglänzenden Nadeln ausfallende, bei 237° schmelzende Dibromid als Stilben erwies.

Das Auftreten von Stilben hatten wir erwartet, da ja bekanntlich[2] Dibenzyl bei hoher Temperatur — angeblich schon bei 500° — nach der Gleichung



zerfällt.

Daß wir diesen Zerfall des Dibenzyls erst bei weit höherer Temperatur beobachten konnten, mag seinen Grund darin haben, daß Barbier im Vakuum, wir aber bei Atmosphärendruck gearbeitet haben.

---

[1] H. Meyer, Analyse und Konst. Ermittl. org. Verbdg. 3. Aufl., p. 35 (1916).

[2] Barbier, C. r., *78*, 1771 (1874).

Wir untersuchten bei dieser Gelegenheit auch den Einfluß von *p*-Ditolyl, das nahezu den gleichen Schmelzpunkt hat wie Stilben, auf die Verflüssigungstemperatur des letzteren. Es trat bei Zusatz von ungefähr der gleichen Menge Ditolyl Herabgehen des Schmelzpunktes auf 89° ein.

Versuche, durch direkte Bromierung des Substanzgemisches die Menge des vorhandenen Stilbens zu bestimmen, schlugen fehl, weil selbst bei 0° auch andere Bestandteile des Öls unter Bromwasserstoffbildung reagieren.

Nachdem durch wiederholtes Ausfrieren nichts Festes mehr abtrennbar war, wurde wieder fraktioniert. Aus der Endfraktion 285 bis 300° konnten sehr kleine Mengen Anthracen abgetrennt werden. Dieser Befund wird späterhin besprochen.

Die Hauptfraktion, 275 bis 285°, wurde teils mit Permanganat, teils mit Chromsäure oxydiert. Bei der Oxydation mit Chromsäure wurde ähnlich der Vorschrift von Schlenk und Brauns[1] für die Oxydation des *m*-Ditolyls vorgegangen.

Zur heißen Mischung von 80 *g* Chromtrioxyd, 250 cm^3 Schwefelsäure und 500 *g* Wasser wurden 10 *g* Öl gefügt und einen Tag lang am Rückflußkühler gekocht.

Nach dem Eingießen in Wasser und Erkaltenlassen wurde filtriert und der Filterrückstand mit Ammoniak digeriert. Dabei blieb ein Teil ungelöst, aus einer halbfesten Masse bestehend. Durch Abpressen wurde daraus ein fester Hauptanteil von der Flüssigkeit (unangegriffenem Öl) getrennt. Der feste Anteil wurde durch Sublimation gereinigt und als Anthrachinon erkannt, das seine Entstehung den kleinen Anthracenmengen verdankt, die in dem Öl gelöst waren.

Aus der Ammoniaklösung wurde durch Fällen mit Salzsäure eine amorphe, schwerlösliche, farblose Säure erhalten, die, ohne zu schmelzen, sublimierte und mit Schwefelsäure und Methylalkohol nach dem Verfahren von Hans Meyer[2] verestert wurde. Der Ester schmolz ohne weitere Reinigung bei 136 bis 139°. Nach dem Sublimieren wurde er in den charakteristischen, großen, schönen Krystallblättern und Nadeln

---

[1] B. *49*, 667 (1916).

[2] M. *24*, 840 (1903); *25*, 1201 (1904). — Analyse etc. p. 608.

vom Schmelzpunkt 140° des Terephtalsäureesters erhalten. Als Nebenprodukt entsteht ein wenig des in Methylalkohol schwerer löslichen, schwerer sublimierbaren, auch in Soda schwer löslichen sauren Terephtalsäureesters, dessen schon Baeyer[1] kurze Erwähnung tut. Wir fanden den Schmelzpunkt bei 228 bis 229° (Baeyer gegen 230°).

10 *g* Öl lieferten nicht ganz $1^1/_2$ *g* Terephtalsäure. Die wässerige Chromsäurelösung ergab nichts außer ein wenig Benzoesäure.

Zur Permanganatoxydation wurde mit vierprozentiger $KMnO_4$-Lösung in der zur Überführung von Ditolylen in Dicarbonsäuren berechneten Menge unter Turbinieren je etwa 6 Stunden lang am Wasserbad erhitzt. Der unangegriffene Anteil wurde mit Wasserdampf abgetrieben und in gleicher Weise weiter oxydiert. Die wässerige Lösung der Oxydationsprodukte wurde mit Formaldehyd entfärbt und nach der Entfernung des Braunsteins angesäuert.

Die ersten Oxydationen lieferten als leicht lösliches Produkt fast nur Benzoesäure, die durch Sublimation leicht rein zu erhalten war. Sie stammt natürlich aus dem leicht angreifbaren, in dem Öl noch gelöst gebliebenen Stilben und weiter dem Dibenzyl.

Die späteren Oxydationen ergaben neben der Benzoesäure eine durch Sublimation nicht zu entfernende sirupöse Masse, die beim langen Stehen unter zeitweiligem Verreiben mit etwas Methylalkohol langsam zu warzenförmigen Krystalldrusen erstarrte, die abgepreßt und nochmals aus Methylalkohol krystallisiert wurde. Das Produkt hatte keinen scharfen Schmelzpunkt. Der mittels Thionylchlorid erhaltene Methylester wurde erst nach langem Stehen fest. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther Schmelzpunkt 102 bis 104°. Mit *p*-Benzoylbenzoesäureester vom Schmelzpunkt 104 bis 106° keine Depression.

Aus den Mutterlaugen von der Rohkrystallisation der Säure konnte durch Auskochen mit Wasser eine Spur *o*-Benzoylbenzoesäure abgetrennt werden, die, durch Kochen mit Xylol

---

[1] Ann. *245*, 142 (1888).

entwässert und nochmals aus Chloroform umkrystallisiert, den richtigen Schmelzpunkt zeigte, der durch Mischungsschmelzpunkt kontrolliert wurde.

Beim Ansäuern schied sich aus der Oxydationsflüssigkeit immer eine nicht unbeträchtliche Menge farbloser, im Wasser so gut wie unlöslicher Säuren ab, die durch Methylalkohol, worin die Hauptmenge schon in der Kälte löslich war, in zwei Anteile geschieden wurde. Der in Methylalkohol sehr schwer lösliche Anteil war amorph, fast unzersetzt und ohne zu schmelzen sublimierbar und erwies sich durch Überführung in den bei 140° schmelzenden Ester als Terephtalsäure. Die davon erhaltene Menge war sehr klein. Der in Methylalkohol lösliche Anteil war unter dem Mikroskop krystallinisch, aber, wie sich bei der Esterifikation ergab, nicht einheitlich. Die Rohsäure war ebenfalls fast unzersetzt und ohne zu schmelzen sublimierbar.

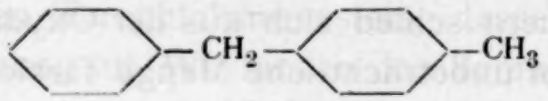
Der Rohmethylester, mittels Schwefelsäure nach H. Meyer gewonnen, wurde in Äther aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels erstarrte er langsam zu einer Krystallmasse, die abgepreßt wurde. Es wurde dadurch eine kleine Menge Benzoesäureester entfernt. Die feste Masse wurde aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt stetig stieg, ohne scharf oder konstant zu werden. Nun wurde eine weitere Reinigung durch wiederholte Sublimation versucht. Dabei wurde schließlich ein bei 134 bis 136° schmelzender Anteil erhalten, der ganz das Aussehen von Terephtalsäureester hatte.

Auch der Mischungsschmelzpunkt deutete auf Identität (133 bis 137°).

Der schwerer sublimierende Anteil wurde durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verseift. Ein kleiner Teil der erhaltenen Rohsäure war in viel kochendem Wasser löslich und krystallisierte daraus in mikroskopischen Nadeln, Schmelzpunkt unscharf gegen 190°. Wahrscheinlich lag auch hier *p*-Benzoylbenzoesäure vor, für die der Schmelzpunkt 194° beobachtet worden ist.

Es geht aus diesen, wegen Materialmangels nicht weitergeführten Versuchen also wenigstens mit Sicherheit hervor,

daß bei allzu hoher Temperatur auch Kernwasserstoff des Toluols abgespalten wird. Wahrscheinlich treten dabei im wesentlichen als Reaktionsprodukte *p*-Methyldiphenylmethan



und *p*-Ditolyl



auf, die einzigen Stoffe, die bei der Oxydation Terephtalsäure liefern können.

Was die Löslichkeit der Terephtalsäure in Methylalkohol anbelangt, so haben wir gefunden, daß sich verhältnismäßig viel davon löst, zumal wenn die Säure nicht rein ist.

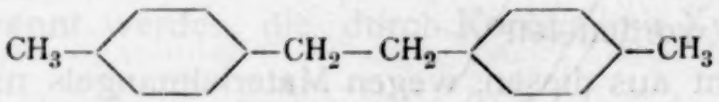
Phtalsäure oder Isophtalsäure konnten wir nicht finden.

Es sei noch erwähnt, daß es nicht gelang, durch Impfen mit einer Probe der rein dargestellten isomeren Ditolyle das Rohprodukt in der Kältemischung zum Erstarren zu bringen.

Paraxylol.

Da die Versuche mit Toluol gelehrt hatten, daß die primäre Reaktion Verbindung der Seitenketten unter Abspaltung von 2H-Atomen verursacht und bei gesteigerter Reaktionstemperatur daneben das *p*-ständige H-Atom des Kerns in Mitleidenschaft gezogen wird, war ein Versuch mit Paraxylol besonders interessant, weil hier die Besetzung der Parastellung auf den Reaktionsverlauf bestimmend einwirken mußte.

Das verwendete Paraxylol war sorgfältig, u. a. auch durch Ausfrieren gereinigt. Die Reaktion verläuft bei heller Rotglut sehr glatt. Nach dem Abdestillieren des unveränderten Xylols wurde eine bei 296 bis 305° übergehende Hauptfraktion abgetrennt, die beim Erkalten fast vollkommen erstarrte. Nach starkem Pressen wurde aus Alkohol umkrystallisiert und so prächtige, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 81 bis 82° erhalten. Schmelzpunkt, Siedepunkt und Analyse beweisen, daß *p*-Dixylyl



vorliegt:

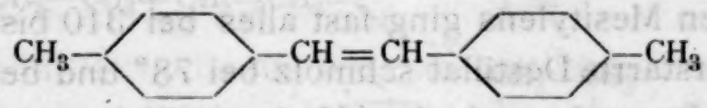
0·0904 *g* gaben 0·3022 *g* CO_2 und 0·0714 *g* Wasser.

	Ber.	Gef.
C	91·4	91·2
H	8·6	8·8

Die von einer Anzahl Versuchen gesammelten flüssigen Nebenprodukte bildeten ein schwach gelbes Öl, von dessen bei 290 bis 310° siedender Hauptfraktion ein Teil mit 4%iger Permanganatlösung oxydiert wurde. Es wurde dabei als wasserunlösliches Oxydationsprodukt ausschließlich Terephtalsäure erhalten, die in Form ihres Methylesters identifiziert wurde. Als Nebenprodukt wurde auch hier der saure Methylester erhalten.

Das Filtrat von der Terephtalsäure wurde mit Äther ausgeschüttelt, der ein Gemisch von Paratoluylsäure mit etwas Benzoesäure hinterließ, deren Trennung mühselig war, aber durch Kombination von fraktionierter Krystallisation aus geeignet verdünntem Methylalkohol und Sublimieren gelang. Das Auftreten der Paratoluylsäure ist einleuchtend; daß auch etwas Benzoesäure entsteht, stimmt mit unserer und anderer Autoren[1] Erfahrung, daß Terephtalsäure durch weitergehende Oxydation zum Teil in die Monocarbonsäure übergeführt wird.

Ein Versuch, bei dem die Temperatur bis zur Gelbglut des Heizdrahtes gesteigert wurde, lieferte größere Mengen an flüssigem Beiprodukt. Beim Abkühlen der Hauptfraktion (290° bis 310°) dieses Öls wurden schwach gelbe Blättchen abgeschieden, die, aus Methylalkohol umkrystallisiert, nach vorhergehendem Erweichen bei 172 bis 176° schmolzen, durch vorsichtige Oxydation im wesentlichen Paratoluylsäure lieferten und ein bei 202 bis 203° schmelzendes Bromid gaben. Die Substanz ist danach als *p*-Dimethylstilben



anzusprechen, das bei 176 bis 177°,[2] resp. 179°[3] schmelzen soll.

---

[1] z. B. Weiler, B. *32*, 1057 (1899).

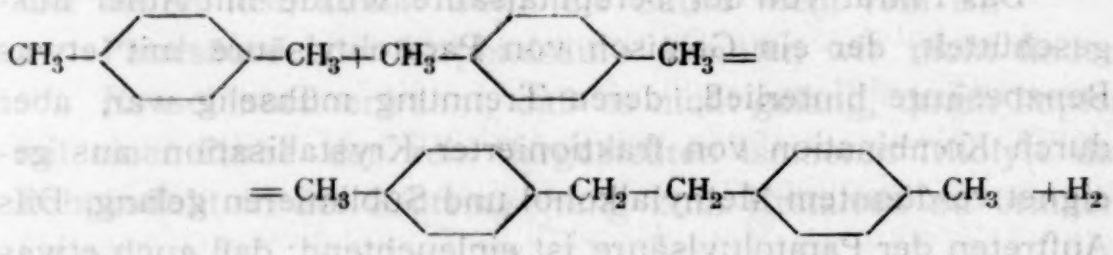
[2] Goldschmiedt und Hepp, B. *6*, 1504 (1873). — Buttenberg, Ann. *279*, 337 (1894).

[3] Anschütz und Wirtz, B. *18*, 1948 (1885).

Auf das dem Schmelzen vorausgehende Erweichen haben schon Goldschmiedt und Hepp aufmerksam gemacht. Es ist dies eine bei Stilbenen nicht selten beobachtete Erscheinung. So hat vor kurzem Pfeiffer[1] mitgeteilt, daß das reine 2, 4-Dinitro-4′-Methylstilben glänzende, gelbe Blättchen bildet, die bei 187° weich werden, aber erst bei 197° klar zusammenschmelzen. Ein schärferer Schmelzpunkt konnte trotz mancher Krystallisation nicht erreicht werden.

Die Ursache für diese Erscheinung dürfte wohl im Auftreten von Cis-trans-Isomerie zu suchen sein.

Der primäre Reaktionsverlauf ist also beim Paraxylol durch das Schema



auszudrücken.

pp-Dimethyldibenzyl ist bereits bei der Oxydation des Paraxylols mit Kaliumpersulfat von Moritz und Wolffenstein[2] und durch Einwirkenlassen von Schwefel auf Paraxylol von Aronstein und Nierop[3] erhalten worden.

Mesitylen.

Die Reaktion verläuft hier besonders glatt. Nach genügend langer Erhitzungsdauer erstarrt das Reaktionsprodukt beim Erkalten fast vollständig. Die wieder geschmolzene Masse wurde fraktioniert. Nach Entfernen der geringen Mengen unangegriffenen Mesitylens ging fast alles bei 310 bis 320° über. Das sofort erstarrte Destillat schmolz bei 78° und behielt diesen Schmelzpunkt auch nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol.

Farblose, glänzende Blättchen.

---

[1] Ann. *411*, 130 (1916).

[2] B. *32*, 2531 (1899).

[3] Rec. *21*, 452 (1902).

Schmelzpunkt, Eigenschaften und Analyse erweisen das Vorliegen von Dimesityl, für das der Schmelzpunkt 77 bis 78° und der Siedepunkt 316° (unkorr.) angegeben sind.[1]

0·180 *g* gaben 0·598 *g* CO_2 und 0·1524 *g* Wasser.

	Ber.	Gef.
C	90·8	90·6
H	9·2	9·4

Äthylbenzol.

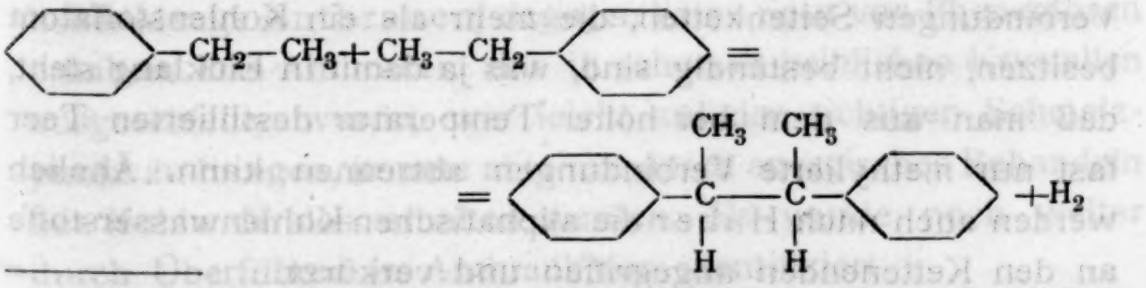
Beim Leiten des Äthylbenzols durch glühende Röhren entsteht nach Berthelot[2] hauptsächlich Styrol, neben Benzol, Toluol und Spuren von Xylol (sowie Äthylen und Wasserstoff).

Ferko[3] erhielt aus 500 *g* Äthylbenzol:

Benzol	75 *g*	oder	15%
Toluol	5	»	1
Äthylbenzol	20	»	4
Styrol	10	»	2
Naphtalin	11	»	2·2
Biphenyl	3	»	0·6
Phenanthren	13	»	2·6
Anthracen	2	»	0·4

Wir haben in außerordentlich glatter Reaktion neben dem fast ausschließlich aus unverändertem Äthylbenzol bestehenden Vorlauf eine Fraktion 265° bis 300° und daraus durch Abkühlen als Hauptprodukt eine farblose Krystallmasse erhalten, die nach dem Abpressen und einmaligen Umkrystallisieren aus Alkohol prächtige, glänzende, große Blättchen mit bläulichem Flächenschimmer vom konstanten Schmelzpunkt 123 bis 124° lieferte.

Wir hielten die Substanz zunächst für β, γ-Diphenylbutan, das nach der Gleichung



[1] Jannasch und Weiler, B. *27*, 2522 (1894). — Weiler, B. *33*, 340 (1900). — Moritz und Wolffenstein, B. *32*, 2532 (1899).

[2] Bull. *10*, 344 (1868).

[3] B. *20*, 664 (1887).

hätte entstehen können und u. a. von Moritz und Wolffenstein[1] durch Oxydation des Äthylbenzols mit Kaliumpersulfat erhalten worden ist. Das Diphenylbutan hat den gleichen Schmelzpunkt und, soweit die Literaturangaben dies erkennen lassen,[2] gleiche Eigenschaften.

Nur erwies sich unser Produkt als wenig beständig gegen Permanganat (in wässerig-alkoholischer Lösung). Als ferner die Substanz in Eisessig, worin sie schwer löslich ist, mit Brom-Eisessig behandelt wurde, trat in der Kälte ohne Entwicklung von Bromwasserstoff und unter Entfärbung der Bromlösung Abscheidung eines reichlichen, farblosen, in Nädelchen krystallisierenden Niederschlages ein, der nach dem Absaugen und Waschen bei 234° und nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 238° unter Zersetzung schmolz. Es ist dies der Schmelzpunkt des Stilbenbromids und die Vermutung lag nahe, daß der fragliche Kohlenwasserstoff Stilben sei. Diese Vermutung wurde beim näheren Vergleich (Mischungsschmelzpunkt usw.) mit Stilben anderer Herkunft und mit Stilbenbromid aus letzterem zur Gewißheit. Auch der Siedepunkt der Substanz wurde bestimmt und, wie erwartet, bei 302 bis 304° gefunden, identisch mit der Konstante von im gleichen Kölbchen destilliertem Stilben aus Phenylessigsäure.

Die flüssig gebliebenen Nebenprodukte der Reaktion gaben beim Bromieren in Eisessig weitere geringe Mengen von Dibromstilben.

Bei der Oxydation dieses Öls wurde ausschließlich Benzoesäure erhalten.

Die Bildung des Stilbens bei dieser Reaktion ist sehr interessant. Sie zeigt, daß bei Glühhitze auch in aromatischen Verbindungen Seitenketten, die mehr als ein Kohlenstoffatom besitzen, nicht beständig sind, was ja damit in Einklang steht, daß man aus dem bei hoher Temperatur destillierten Teer fast nur methylierte Verbindungen abtrennen kann. Ähnlich werden auch nach Haber die aliphatischen Kohlenwasserstoffe an den Kettenenden angegriffen und verkürzt.

---

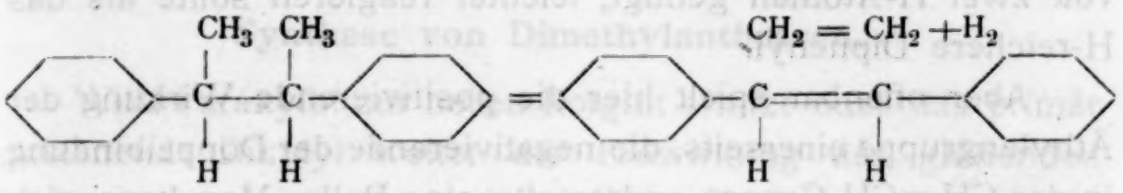
[1] B. *32*, 434 (1899).

[2] Siehe auch B. *7*, 142, 1127 (1874).

Wahrscheinlich bildet sich aus Äthylbenzol Methan und der sich sofort verdoppelnde Rest



vielleicht auch vorübergehend β, γ-Diphenylbutan, das unter Äthylenbildung zerfällt:



da Äthan bei diesen Temperaturen nicht mehr beständig ist.

Daß außer der Stilbenbildung keine Kernkondensation als Nebenreaktion stattgefunden hat, beweist die oben mitgeteilte Tatsache, daß die Oxydation als Endprodukt ausschließlich Benzoesäure, und zwar in sehr guter Ausbeute liefert.

Beim vorsichtigen Oxydieren mit Permanganat in der Kälte haben wir auch Benzaldehyd beobachtet.

Überhitzen von Dibenzyl und Stilben.

Nach Dreher und Otto[1] wird beim Leiten von Dibenzyl durch glühende Röhren Toluol und Stilben, nach Graebe[2] aus Stilben Toluol und Phenanthren gebildet, dessen Anwesenheit neben viel unverändertem Stilben durch Oxydation zum Chinon nachgewiesen werden konnte.

Unsere Resultate sind andere. Aus Bibenzyl wurde, natürlich neben Stilben und sehr kleinen Mengen Toluol, in reichlicher Menge Anthracen, dagegen keine Spur von Phenanthren erhalten. Das Anthracen, das in schwach gelblichen Krystallen ausgeschieden wurde, war leicht auf den richtigen Schmelzpunkt zu bringen, konnte aber nur durch energisches Behandeln mit Kohle farblos erhalten werden. Es wurde noch weiter durch Überführen in Anthrachinon identifiziert.

---

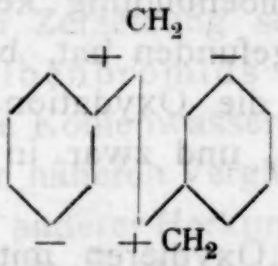
[1] Ann. *154*, 176 (1870).

[2] B. *6*, 126 (1873).

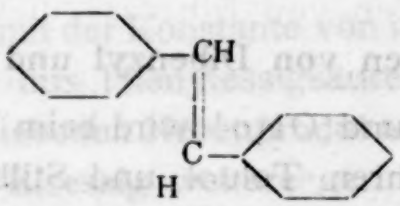
Stilben gab neben viel Unzersetztem nur ein Öl vom Charakter des bei der Dibenzylbildung erhaltenen. Weder Anthracen noch Phenanthren konnten, auch nicht in Spuren, nachgewiesen werden.

Auf den ersten Blick erscheint dieses Resultat erstaunlich. Man möchte glauben, daß das Stilben, für dessen Übergang in Anthracen, respektive Phenanthren die Abspaltung von zwei H-Atomen genügt, leichter reagieren sollte als das H-reichere Diphenyl.

Aber offenbar spielt hier die positivierende Wirkung der Äthylengruppe einerseits, die negativierende der Doppelbindung in der CH=CH-Gruppe andrerseits eine Rolle. Man kann sich vorstellen, daß die negativen Benzolkerne der CH_2—CH_2-Gruppe genähert stehen:



während sie von der CH=CH-Gruppe abgestoßen werden:

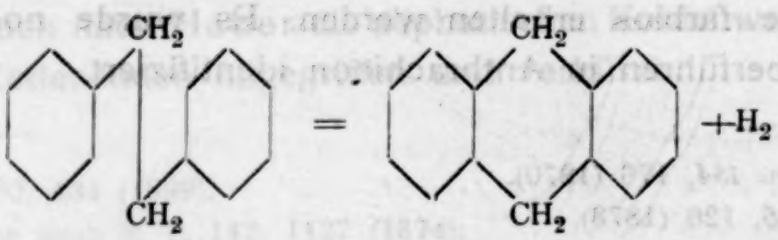


Diese Theorie ließ sich in verschiedener Weise prüfen.

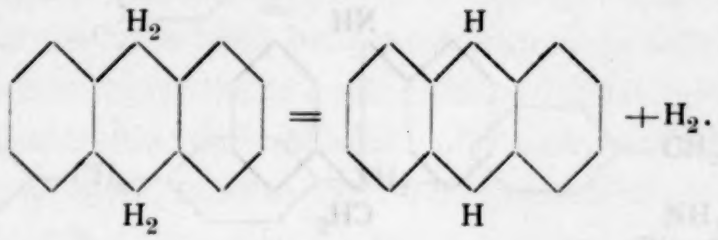
Dihydroanthracen.

Zunächst fand es sich, daß Dihydroanthracen mit ganz außerordentlicher Leichtigkeit dehydriert wird. Wenige Minuten der Temperatur des rotglühenden Drahtes ausgesetzt, verlor das Dihydroanthracen zwei H-Atome und ging in vollkommen glatter Reaktion in Anthracen über.

Nach dem Schema



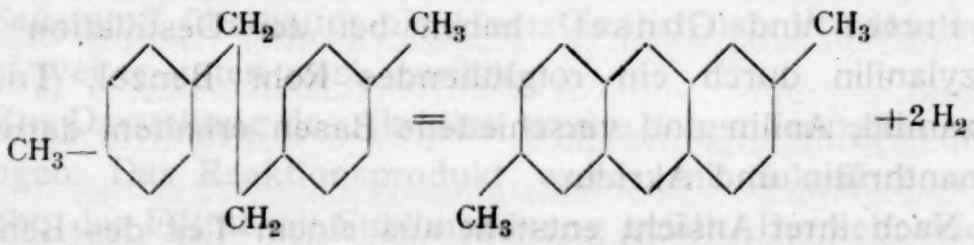
primär entstandenes Dihydroanthracen wird also sofort weiter zerfallen:



Synthese von Dimethylanthracen.

Wird Paraxylol zur hellen Rotglut erhitzt oder das primär entstehende Dixylyl weiter der Einwirkung des glühenden Drahtes ausgesetzt, so wird eine kleine Fraktion erhalten, die nach dem Abtrennen des unter 320° siedenden Anteils größtenteils erstarrt. Man saugt ab, verreibt mit etwas Alkohol, saugt wieder ab, trocknet und sublimiert. Das Sublimat besteht aus schwach gelben, grünlich fluoreszierenden Blättchen. Schmelzpunkt 216 bis 217°. Nach dem Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle, aus Chlorbenzol und hierauf aus Alkohol, war die Substanz fast farblos geworden, der Schmelzpunkt auf 236° gestiegen. Silberglänzende Blättchen, die Lösung fluoresziert blau.

Die Annahme, daß die Substanz nach dem Schema



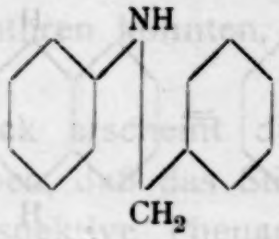
gebildetes 2, 6-Dimethylanthracen sei, wurde durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig zu einem bei der gleichen Temperatur schmelzenden Anthrachinon (gelbe Nadeln aus Eisessig), das die Oxanthranolreaktion in sehr schöner Weise zeigte, erwiesen. Nach Seer[1] schmilzt das 2, 6-Dimethylanthracen bei 243°, das zugehörige Anthrachinon bei 235° bis 236°.

Aus Mesitylen, beziehungsweise Dimesityl konnte kein Anthracenderivat erhalten werden.

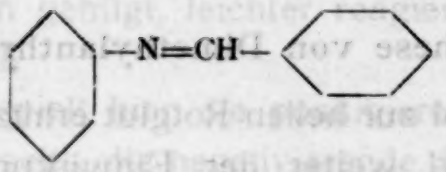
---

[1] M. *32*, 147 (1911).

Es wurden nun vergleichende Versuche mit Benzylanilin

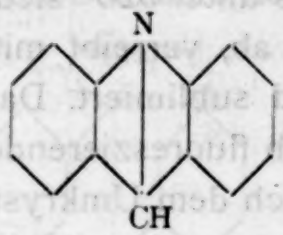


und Benzalanilin



gemacht.

Nach unserer Ansicht war im ersteren Fall die Bildung von Akridin



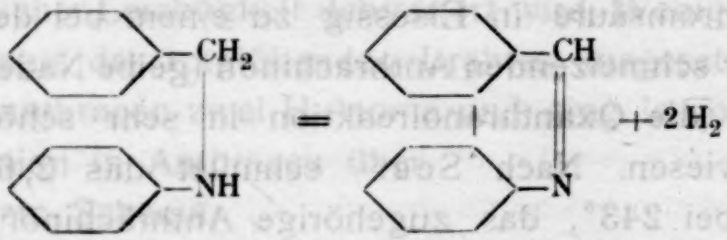
,

im zweiten das Ausbleiben einer derartigen Kondensation zu erwarten. Der Versuch entsprach vollkommen unserer Voraussicht.

Synthese des Akridins.

Pictet und Gonset[1] haben bei der Destillation von Benzylanilin durch ein rotglühendes Rohr Benzol, Toluol, Benzanilid, Anilin und verschiedene Basen erhalten, darunter Phenanthridin und Akridin.

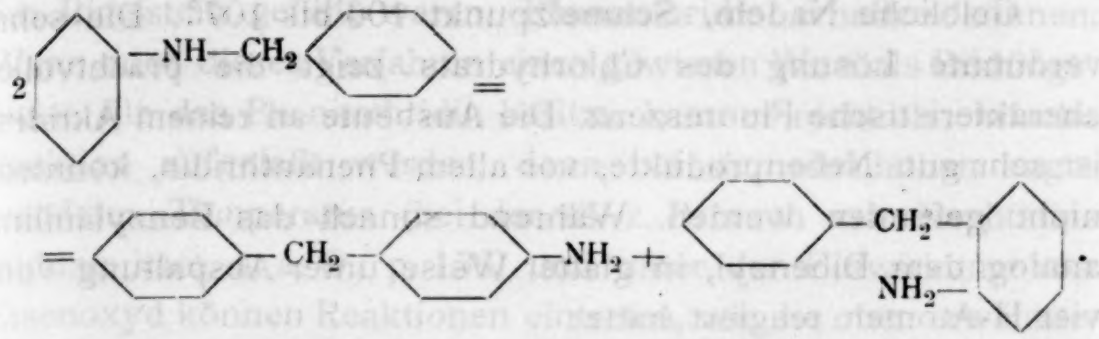
Nach ihrer Ansicht entsteht aus einem Teil des Benzylanilins nach der Gleichung



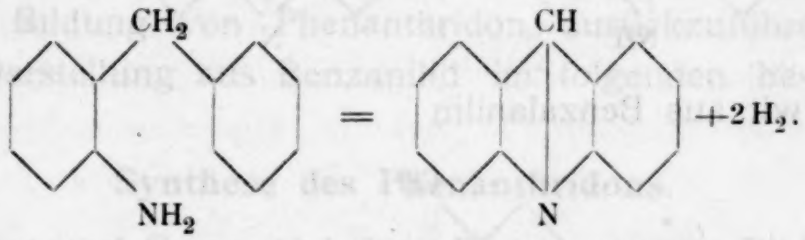
Phenanthridin, während sich ein anderer Teil in *o*- und *p*-Aminodiphenylmethan umlagern soll, von denen die Verfasser das erstere identifiziert zu haben glauben:

---

[1] Arch. phys. nat. Genève (4), *3*, 37 (1897).



Aus dem (nicht isolierten) *o*-Aminophenylmethan soll das Akridin hervorgehen, von dem kleine Mengen aufgefunden werden konnten:

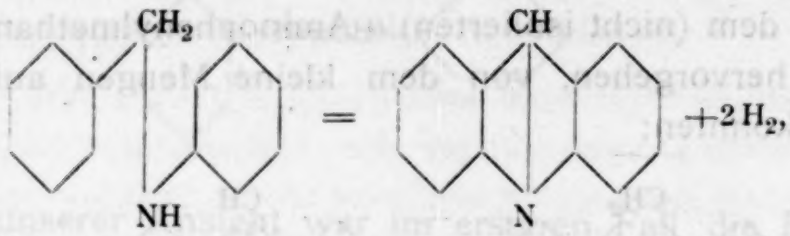


Wir haben, außer ein wenig Harz und im wesentlichen unverändertem Benzylanilin, so reichliche Mengen an Akridin erhalten, daß wir das Verfahren als Darstellungsmethode für diese bisher schwer zugängliche Substanz empfehlen können.

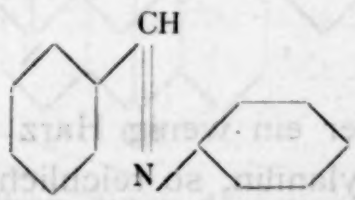
Phenanthridin wurde auch nicht in Spuren aufgefunden und ebensowenig Benzanilid, dessen Bildung bei Abwesenheit von Sauerstoff überhaupt nicht verständlich ist. Wir kommen darauf weiter unten noch zurück.

Zur Darstellung des Akridins wurde folgendermaßen vorgegangen. Das Reaktionsprodukt wurde mit Salzsäure ausgekocht, das Filtrat mit Sublimatlösung gefällt. Der sehr reichliche Niederschlag zeigte schon nach einmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 234°. Mischungsschmelzpunkt mit reinem Akridinquecksilbersalz unverändert (234 bis 236°). Das Quecksilbersalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Eindampfen der salzsauren Lösung auf ein kleines Volumen wurde vorsichtig Wasser zugefügt, wobei ein gelbes Chlorhydrat in schönen Nadeln auskrystallisierte. Dieses Salz läßt sich nicht unzersetzt schmelzen. Sein Staub erregt heftigste Reizung der Schleimhaut. Es wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, Natronlauge zugegeben und die ausfallende freie Base einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Gelbliche Nadeln, Schmelzpunkt 106 bis 107°. Die sehr verdünnte Lösung des Chlorhydrats zeigt die prachtvolle charakteristische Fluoreszenz. Die Ausbeute an reinem Akridin ist sehr gut. Nebenprodukte, vor allem Phenanthridin, konnten nicht gefunden werden. Während sonach das Benzylanilin, analog dem Dibenzyl, in glatter Weise unter Abspaltung von vier H-Atomen reagiert hatte:



konnten wir aus Benzalanilin



durchaus kein Akridin noch Phenanthridin erhalten. Es wurden vielmehr durch fraktioniertes Destillieren mit zum Schlusse stark gespanntem Wasserdampf nur Anilin, Benzonitril, Benzol und Diphenyl neben Benzalanilin isoliert, von denen letzteres in der zweiten, schwer krystallisierbaren Form[1] erhalten wurde.

Dem harzigen Rückstand konnte durch Digerieren mit Salzsäure nichts Definierbares entzogen werden.

Graebe[2] hat beim Durchleiten von Benzalanilin durch eine rotglühende Röhre neben Anilin nur eine hochsiedende Base erhalten, die der schwachen Ausbeute wegen nicht genauer charakterisiert werden konnte.

Ebenso negativ verliefen die ersten einschlägigen Versuche von Pictet,[3] dagegen haben Pictet und Ankersmit[4] bei sehr hoher Temperatur im Mermetofen in Eisenröhren, die

---

[1] Siehe Schiff, Ann. Suppl. *3*, 353 (1865).

[2] B. *17*, 1370, 1890 (1884).

[3] B. *19*, 1063 (1886).

[4] Ann. 266, 146 (1891).

mit Bimsstein gefüllt waren, Phenanthridin erhalten können. Wenn auch dieses Verfahren einen gewissen Wert als Bildungsweise für das Phenanthridin besitzt, kann es nicht als einfache Reaktion aufgefaßt werden, denn bei der allzuhohen angewendeten Temperatur (bei der es z. B. auch zur Naphtalinbildung kam, a. a. O., p. 156) und unter der Einwirkung von Eisenoxyd können Reaktionen eintreten, wie die oben erwähnte, von Pictet und Gonset beobachtete Bildung von Benzanilid aus Benzylanilin, die mit dem zu erwartenden normalen Reaktionsverlauf in keinem durchsichtigen Verhältnis stehen.

Die Bildung des Phenanthridins könnte z. B. auf vorhergehende Bildung von Phenanthridon zurückzuführen sein, dessen Darstellung aus Benzanilid im folgenden besprochen wird.

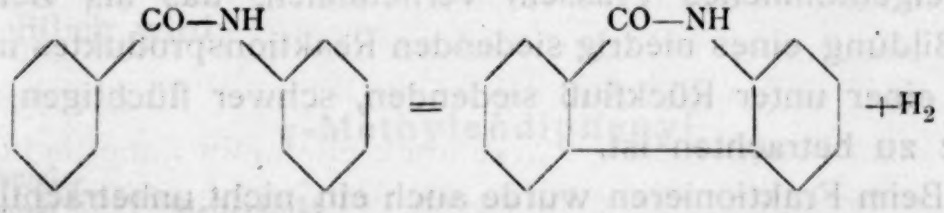
Synthese des Phenanthridons.

Pictet und Gonset[1] haben die spurenweise Bildung des Phenanthridons aus Benzanilid bereits beobachtet.

Nach unserer Versuchsanordnung wurden sehr reichliche Mengen an Phenanthridon erhalten.

Das Reaktionsprodukt wurde fraktioniert. Bis 400° destillierten Benzanilid und gewisse Mengen seiner Zerfallsprodukte. Die Fraktion 400 bis 430° wurde nach dem Erstarren gepulvert und mit Alkohol wiederholt ausgekocht. Der Rückstand wurde sublimiert. So wurden farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 290° erhalten. Durch Destillieren über Zinkstaub wurde Phenanthridin erhalten (Schmelzpunkt 104°, Schmelzpunkt des Quecksilbersalzes 197°).

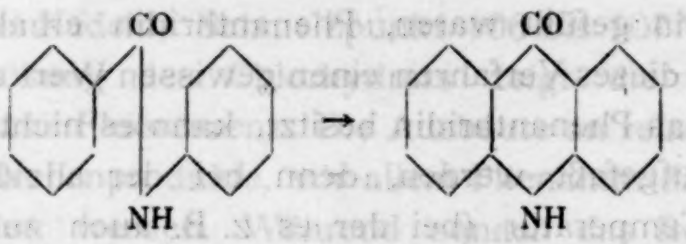
Die Reaktionsfähigkeit des Benzanilids



im Gegensatze zum Benzalanilin ist sehr bemerkenswert. Daß das sauerstoffhaltige Derivat Phenanthridon und nicht Akridon bildet:

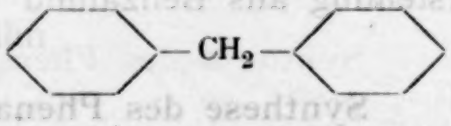
---

[1] Arch. Sc. phys. Genève (4), *3*, 37 (1897).

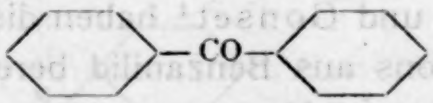


ist verständlich, da hier im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Benzylanilin nicht einfache H-Abspaltung, sondern eine komplizierte Wanderung der H-Atome vor der Kondensation eintreten müßte.

Wir haben nunmehr noch ein Paar Substanzen untersucht, deren eine die CH_2-, die andere an der entsprechenden Stelle die CO-Gruppe enthält,

Diphenylmethan: 

und

Benzophenon: 

Synthese des Fluorens.

Daß Diphenylmethan beim Durchleiten durch glühende Röhren Fluoren gebe, hat bereits Graebe[1] wahrscheinlich gemacht. »Die Isolierung und Reindarstellung bot der geringen Ausbeute wegen erhebliche Schwierigkeiten.«

Durch wiederholtes Ausfrieren und Fraktionieren gereinigtes Diphenylmethan wurde 7 Stunden lang mit der glühenden Platinspirale zur Reaktion gebracht.

Gegen das Ende der Reaktionszeit wurde im Siedekolben ein eigentümliches Prasseln vernehmlich, das als Zeichen der Bildung eines niedrig siedenden Reaktionsproduktes innerhalb einer unter Rückfluß siedenden, schwer flüchtigen Substanz zu betrachten ist.

Beim Fraktionieren wurde auch ein nicht unbeträchtlicher Vorlauf erhalten, aus dem neben etwas Diphenylmethan mit Sicherheit Benzol und mit Wahrscheinlichkeit Toluol nachgewiesen werden konnten.

---

[1] Ann. *174*, 194 (1874).

Dann folgte eine fast ausschließlich aus unverändertem Diphenylmethan bestehende Fraktion und von 280 bis 310° die Hauptmenge, während im Destillierkolben eine nicht sehr beträchtliche Menge Harz zurückblieb, aus dem kleine Anteile Anthracen isolierbar waren. Durch Abkühlen konnte Fraktion 280 bis 310° fast vollständig zum Erstarren gebracht und durch Extrahieren mit Alkohol fraktioniert werden. Hierbei wurden im leichtest löslichen Anteil Diphenylmethan und Diphenyl (sehr wenig) aufgefunden. Ein weiterer kleiner Anteil, der schwerst lösliche, schmolz bei 208 bis 211° und erwies sich als Anthracen. Die Hauptmenge ging beim nochmaligen Destillieren bei 290 bis 295° über und wurde durch fortgesetztes Umkrystallisieren aus Eisessig und Alkohol auf den konstanten Schmelzpunkt 116 bis 117° gebracht. Krystallform, Löslichkeitsverhältnisse, der eigentümliche unangenehme Geruch und die Fähigkeit, ein Kaliumsalz zu geben, erwiesen die Substanz als Fluoren. Auch der Mischschmelzpunkt mit reinem, gleich schmelzendem Fluoren blieb unverändert.

Der bei der Reaktion frei werdende Wasserstoff ist offenbar an der Bildung des Benzols und Toluols beteiligt, aus denen Diphenyl und, im Wege über das Dibenzyl, Anthracen entstehen.

In der Literatur sind außer dem Diphenylenmethan (Fluoren) noch ein γ- und ein δ-Methylendiphenyl beschrieben, die Carnelley[1] durch Leiten eines Gemisches von Benzol und Toluol durch ein rotglühendes Rohr erhalten zu haben vermeint.

Die Beschreibung der γ-Verbindung deutet auf das Vorliegen von Fluoren, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich wird:

γ-Methylendiphenyl

Schmelzpunkt	Siedepunkt	
116°	293—295°	schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol; leicht löslich in Äther, Pikrat rotbraune Prismen, Schmelzpunkt 79 bis 80°.

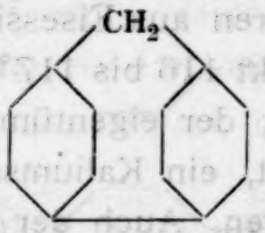
[1] Soc. *37*, 708 (1880).

Fluoren

Schmelzpunkt	Siedepunkt	
116—117°	295°	schwer löslich in kaltem, mäßig in heißem Alkohol; leicht löslich in Äther; Pikrat blutrote Nadeln, Schmelzpunkt 79 bis 81°.

Das γ-Methylendiphenyl dürfte sonach aus der Literatur zu streichen sein.

Das δ-Methylendiphenyl schmilzt bei 208° und siedet bei ungefähr 320°. Das daraus hergestellte Chinon schmilzt bei 288°. Es ist in Alkohol schwer löslich. Carnelley teilt der Substanz die unwahrscheinliche Formel



zu. Man wird wohl nicht fehlgehen, wenn man das δ-Methylendiphenyl für nicht ganz reines Anthracen ansieht.

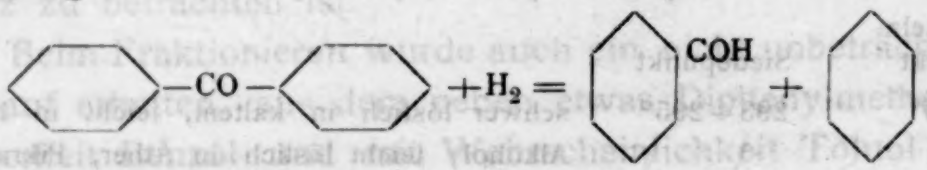
Überhitzen von Benzophenon.

Barbier und Roux[1] haben in einer Kupferröhre bei 1000° aus Benzophenon neben Harzen Benzol, Diphenyl und *p*-Diphenylbenzol (Schmelzpunkt 205°, Siedepunkt gegen 400°) erhalten.

Wir fanden neben viel unverändertem Benzophenon im Vorlauf etwas Benzol und Benzaldehyd, den wir außer durch den Geruch und den Siedepunkt durch Überführen in Benzoesäure mittels Luftsauerstoff identifiziert haben.

Bei höherer Temperatur trat Verharzung ein.

Die Bildung von Benzaldehyd und Benzol nach der Gleichung



ist leicht verständlich.

---

[1] Bull. *46*, 270 (1886).

Überhitzen von Diphenyläther.

Diese Reaktion haben schon Graebe und Ullmann[1] studiert. Sie fanden neben Phenol und Benzol Biphenylenoxyd, das als Pikrat isoliert werden mußte, da die entsprechende Fraktion des Reaktionsproduktes nicht erstarren wollte.

Wir erhielten einen kleinen Vorlauf von 150 bis 250°, aus dem sich durch Ausschütteln mit Lauge usw. etwas Phenol abtrennen ließ. Die Hauptfraktion 250 bis 300° erstarrte schon im Kühlrohr. Nach dem Abpressen und Krystallisierenlassen aus Alkohol wurde sofort in reichlicher Menge bei 81° schmelzendes, reines Biphenylenoxyd erhalten, das durch den Mischungsschmelzpunkt, Pikratbildung usf. identifiziert wurde.

Da jetzt Diphenyläther nach dem D. R. P. 269543 (1914) sehr leicht zugänglich geworden ist, kann unsere Versuchsanordnung als Darstellungsmethode für Diphenylenoxyd empfohlen werden.

Synthese des Carbazols.

Auch hier ist Graebe[2] unser Vorgänger, der beim langsamen Durchleiten von Diphenylamin durch ein glühendes Porzellanrohr Carbazol erhalten hat. 8 bis 10 *g* Diphenylamin gaben ihm ungefähr 1 *g* Carbazolpikrat. Die Isolierung bereitete Schwierigkeiten.

Wir beobachteten bei der Erhitzung das Auftreten von Blausäure, weshalb es sich empfiehlt, den Versuch unter dem Abzug auszuführen.

Das Reaktionsprodukt wurde energisch mit Wasserdampf behandelt, der dunkle Rückstand in siedendem Alkohol gelöst und durch Tierkohle fast vollkommen entfärbt. Die nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Masse ist schon recht rein. Durch Sublimieren erhält man, in prachtvollen, farblosen Blättchen, bei 238° schmelzendes Carbazol.

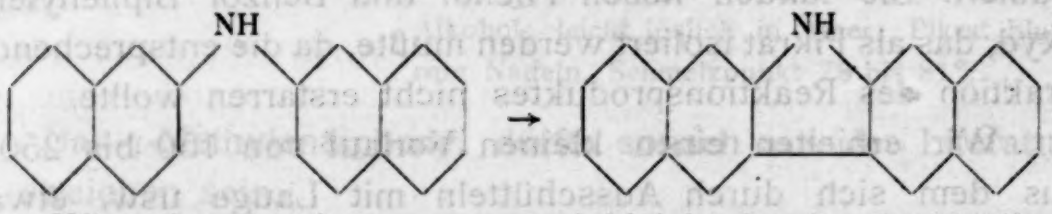
---

[1] B. *29*, 1877 (1896).

[2] Ann. *167*, 128 (1873).

Überhitzen von α-Dinaphtylamin.

Nach Analogie mit dem Verhalten des Diphenylamins konnte hier die Bildung von Dinaphtocarbazol erwartet werden:



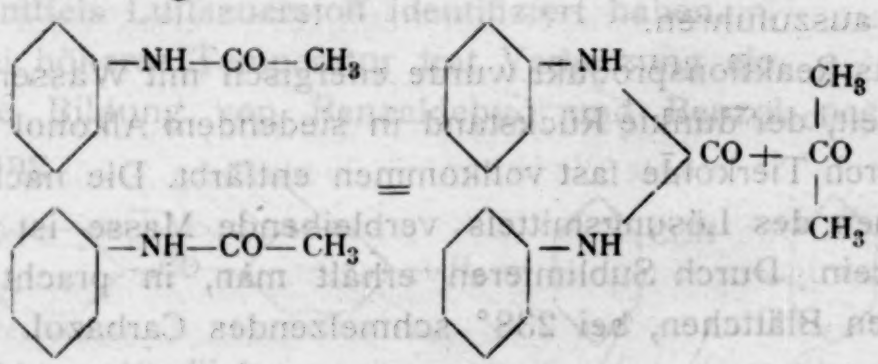
Wir haben das Ausgangsmaterial leicht durch achtstündiges Erhitzen gleicher Mengen freier Base und Chlorhydrat im Autoklaven bei 220° erhalten. Nach dem Auskochen mit Salzsäure wird wiederholt unter Tierkohlezusatz aus Alkohol umkrystallisiert. Die letzte Reinigung erfolgt durch Lösen in Eisessig und vorsichtiges Fällen mit Wasser. Schmelzpunkt 115°.

Zu unserem Erstaunen beobachteten wir sehr bald nach Beginn des Erhitzens intensive Ammoniakentwicklung. Das Hauptreaktionsprodukt war Naphtalin. Carbazolbildung ließ sich durchaus nicht konstatieren.

Überhitzen des Acetanilids.

Während die Resultate unserer Versuche mit Diphenylmethan und Diphenylamin mit den Befunden unserer Vorgänger übereinstimmen, hatten wir beim Acetanilid andere, interessante Ergebnisse zu verzeichnen.

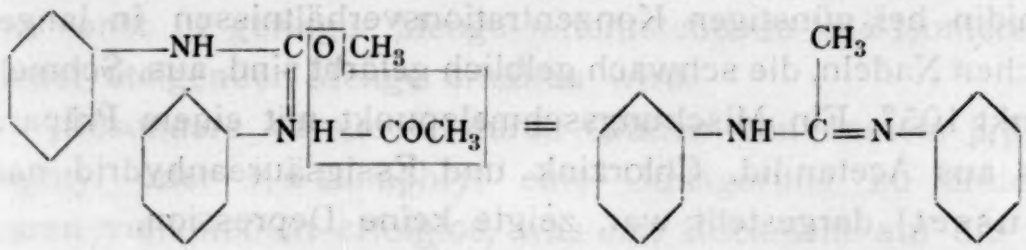
Nietzki[1] hat beim Destillieren von Acetanilid durch ein rotglühendes Rohr neben Blausäure, Benzol und Anilin bei 233° schmelzenden Diphenylharnstoff erhalten, für dessen Entstehen er die Gleichung



aufgestellt hat. Aceton wurde übrigens nicht beobachtet.

B. *10*, 476 (1877).

Unsere Versuche haben gezeigt, daß die Reaktion im wesentlichen so verläuft, daß aus zwei Molekülen Acetanilid unter Abspaltung von Essigsäure (deren Auftreten im Kolbenhals während der Operation in üblicher Weise konstatiert wurde) etwa nach der Gleichung



Diphenyläthenylamidin entsteht. Das Amidin, das nach den Literaturangaben bei 131° schmilzt und ein bei 214° schmelzendes Chlorhydrat sowie ein Chloroplatinat vom Schmelzpunkt 210° gibt, schmolz als Rohprodukt bei 125 bis 127°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 130 bis 131°. Das Chlorhydrat zersetzte sich bei 206° bis 209°, das Chloroplatinat schmolz unter Zersetzung bei 206°.

Als Nebenreaktion ist die Umlagerung des Acetanilids in Ortho- und Paraaminoacetophenon zu konstatieren.

Zur Aufarbeitung des Reaktionsproduktes löst man in Äther, schüttelt wiederholt mit verdünnter Salzsäure aus. Dadurch wird die Hauptmenge des Acetanilids abgetrennt. Die salzsaure Lösung wird neutralisiert und mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat wird mit Äther ausgeschüttelt und der Rückstand fraktioniert. Er besteht aus Anilin und kleinen Mengen Orthoaminoacetophenon, das an seinem charakteristischen, äußerst intensiven Geruch, der an Hyacinthen und Jasmin erinnert, erkannt wurde, dessen Abtrennung vom Anilin aber nicht ausführbar war.

Wie das schon Camps[1] beobachtet hat, ist auch das Paraaminoacetophenon, wenn auch schwer, mit Wasserdämpfen flüchtig, kann also auch an dieser Stelle gefunden werden. Wie wir feststellten, tritt, wenn die Wasserdampfdestillation sehr lange fortgesetzt wird, auch das Diphenyläthenylamidin im Destillat auf, das in Wasser so gut wie unlöslich ist, sich aber leicht in Anilin und Anilinwasser löst.

---

[1] Arch. *240*, 17 (1902).

Die Hauptmenge des Amidins und des Paraaminoacetophenons bleiben bei der Wasserdampfdestillation im Kolben zurück.

Das auch in kaltem Wasser nicht unerheblich lösliche Aminoacetophenon krystallisiert aus dem Filtrat vom rohen Amidin bei günstigen Konzentrationsverhältnissen in langen, flachen Nadeln, die schwach gelblich gefärbt sind, aus. Schmelzpunkt 105°. Ein Mischungsschmelzpunkt mit einem Präparat, das aus Acetanilid, Chlorzink und Essigsäureanhydrid nach Rousset[1] dargestellt war, zeigte keine Depression.

Es sei hier bemerkt, daß das reine Paraaminoacetophenon nahezu geruchlos ist, aber hartnäckig den Geruch beigemischter Orthoverbindung festhält, sowie daß auch nach dem Verfahren von Drewsen, Klingel und Rousset[1,2] außer dem von diesen Autoren einzig erwähnten Paraderivat merkliche Mengen der Orthoverbindung entstehen. Gegen verdünnte Säuren ist das Diphenyläthenylamidin anscheinend recht beständig, während es beim Kochen mit Alkalien in Acetanilid und Anilin zerlegt wird. Dementsprechend findet man, wenn man das Rohprodukt der Reaktion direkt mit Wasserdampf behandelt, nur sehr wenig Anilin, das demnach bei der Reaktion durch Spaltung des Acetanilids nur in untergeordneter Menge entsteht. Wenn man dagegen unter Zusatz von überschüssiger Lauge mit Wasserdampf behandelt, gehen große Mengen von Anilin über und das Amidin kann vollständig der Beobachtung entgehen.

Während beim Überhitzen des Dinaphtylamins die Bildung des entsprechenden mehrkernigen Carbazols durch die Unfähigkeit des Amins bei hoher Temperatur zu bestehen verhindert wird, haben wir andere beständigere, hochmolekulare Substanzen weiter kondensieren können.

Überhitzen des Naphtalins.

Beim Leiten des Naphtalins durch glühende Röhren hat Smith[3] in kleinen Mengen das von ihm Isodinaphtyl genannte

---

[1] Bull. (III), *11*, 320 (1894).

[2] Drewsen, Ann., *212*, 162 (1882). — Klingel, B. *18*, 2688 (1885).

[3] Ch. News, *22*, 296 (1870). — Proc. Lit. and Phil. Soc. Manchester (1871). — Soc. *32*, 551 (1877).

β, β-Dinaphtyl erhalten. Später hat Ferko[1] diese Angabe bestätigen können.

Wir haben festgestellt, daß bei dunkler Rotglut tatsächlich dieses Dinaphtyl die Hauptmenge des Reaktionsproduktes ausmacht, daß aber bei höherer Temperatur (heller rotgelber Glut) das sonst in geringer Menge mitentstehende α, α-Isomere in immer steigender Menge erhalten wird.

Besondere Versuche, durch Glühen von reinem β, β-Dinaphtyl oder α, α-Dinaphtyl eine Umlagerung zu erzielen, waren vollkommen erfolglos, was mit Rücksicht auf die Angabe von Weitzenböck,[2] daß α, α-Dinaphtyl unter der Einwirkung von Aluminiumchlorid umgelagert werden kann, von Interesse schien.

Das Reaktionsprodukt wurde fraktioniert, die nach dem Abtrennen des unveränderten Naphtalins erhaltene, fast vollständig bei 360 bis 480° übergehende Hauptfraktion mit Alkohol verrieben und mit Alkohol ausgekocht. Der in Alkohol schwer lösliche Teil, aus Xylol unter Tierkohlezusatz vollkommen gereinigt, erwies sich als bei 186° schmelzendes β, β-Dinaphtyl. Es konnte leicht vollkommen von einer Spur gelbfärbender Verunreinigung durch einmaliges Destillieren unter Minderdruck befreit und so vollkommen farblos erhalten werden. Im Alkohol und den Xylolmutterlaugen findet sich neben noch etwas der β, β-Verbindung hauptsächlich das α, α-Dinaphtyl. Durch Einengen der Lösungen und fraktionierte Krystallisation konnte es rein und farblos erhalten werden. Schmelzpunkt 155 bis 156° (unkorr.). Mit einer Probe von aus Dinaphtol durch Erhitzen mit Zinkstaub erhaltenem Dinaphtyl wurde keine Schmelzpunktsdepression erhalten.

Die eingedampften Mutterlaugen bilden einen gelblichen Sirup, der, mit Äther verrieben, noch reichliche Mengen von krystallisiertem α, α-Dinaphtyl liefert.

Die Endlaugen krystallisieren nur sehr langsam. Durch abwechselndes Aufnehmen in Methylalkohol, Petroläther und Äther kann man ihnen noch weitere Mengen von α, α-Dinaphtyl

---

[1] B. *20*, 662 (1887).
[2] M. *32*, 998 (1911).

entziehen. Schließlich nach Monaten wird ein Rest erhalten, der neben unkrystallisiertem Harz aus farblosen, warzenförmigen Drusen besteht, die keinen konstanten Schmelzpunkt besitzen. Durch ein Jahr lang fortgesetztes Umkrystallisieren wurde der ursprünglich bei 65 bis 75° liegende Schmelzpunkt für einzelne Fraktionen bis gegen 135° hinaufgetrieben. Die in Benzol- oder Essigesterlösung erhaltenen Pikrate zeigten zwischen 110 bis 114°, 116 bis 120°, 124 bis 132°, 130 bis 145° liegende Schmelzpunkte. Weder durch Zerlegen der Pikrate noch durch Wasserdampfdestillation konnte man zu besser definierten Produkten gelangen.

Es liegt hier offenbar das sogenannte α, β-Dinaphtyl vor, das Smith[1] beim Erhitzen von Naphtalin mit Zinntetrachlorid und anderen Metallchloriden als Nebenprodukt erhalten zu haben glaubt. Er beschreibt die Substanz als sehr leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich, sehr schwer krystallisierbar, Schmelzpunkt 75 bis 76°.

Wegscheider[2] erhielt bei der Behandlung von Naphtalin und Isobutylchlorid nach Friedel und Crafts am Schlusse der Wasserdampfdestillation neben α, α-Dinaphtyl in geringer Menge ein bei ungefähr 80° schmelzendes Produkt, »vermutlich α, β-Dinaphtyl«, das sich aus starkem Weingeist umkrystallisieren ließ.

Es bildete weiße Krystalle.

Später gibt Wegscheider[3] für das α, β-Dinaphtyl den Schmelzpunkt 79 bis 80° und beschreibt die Darstellung eines Pikrats vom Schmelzpunkt 155 bis 156°.

Unsere Versuche — wie haben vielleicht mehr Zeit und Mühe auf diesen Teil der Untersuchung verwendet, als der Gegenstand wert ist — lassen uns vermuten, daß das sogenannte α, β-Dinaphtyl im wesentlichen verunreinigtes α, α-Dinaphtyl ist.[4]

---

[1] Soc. *32*, 559 (1877); *35*, 227 (1879).

[2] M. *5*, 238 (1884).

[3] B. *23*, 3199 (1890).

[4] 0·1098 *g* gaben 0·380 *g* CO_2 und 0·0546 *g* Wasser, entsprechend 94·4% C und 5·6% H. Berechnet C=94·5, H=5·5.

Überhitzen von Diphenyl.

Beim Erhitzen der Dämpfe des Diphenyls auf Rotglut wurde nach dem Abtrennen des unveränderten Kohlenwasserstoffes ein bei 450 bis 500° siedendes Produkt erhalten, das nach dem Erstarren mit Alkohol ausgekocht wurde. Der Rückstand wurde aus Toluol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 308°. Zweimaliges Umkrystallisieren aus Chlorbenzol trieb den Schmelzpunkt auf 310°, wo er auch nach dem Sublimieren, das die Substanz in ziemlich großen, breiten Flittern, farblos und mit bläulichem Flächenschimmer, ergab, konstant blieb.

4·238 *mg* gaben 0·24 *mg* Wasser und 14·57 *mg* Kohlendioxyd.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{18}$
C	93·8	94·1
H	6·3	5·9

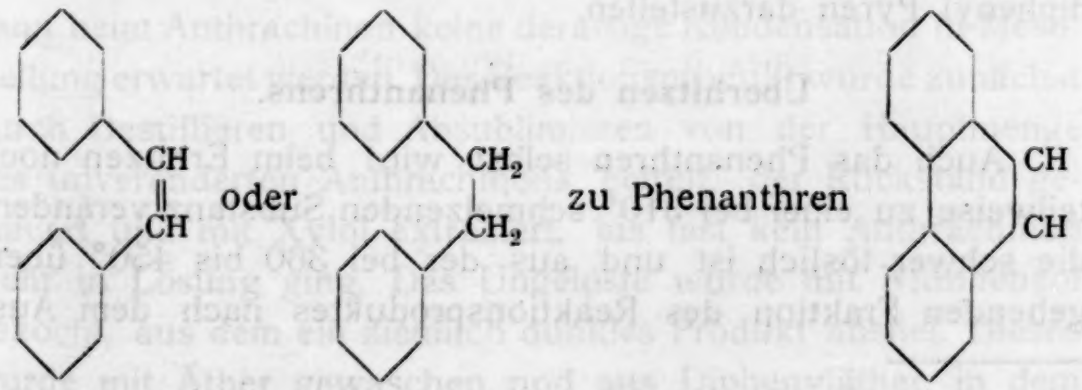
Es liegt sonach 4.4′-Diphenylbiphenyl



vor, das bereits von Noyes und Ellis[1] und von Ullmann[2] synthetisch erhalten worden ist. Wir kommen auf diese Substanz noch weiter unten zu sprechen.

Synthese des Phenanthrens.

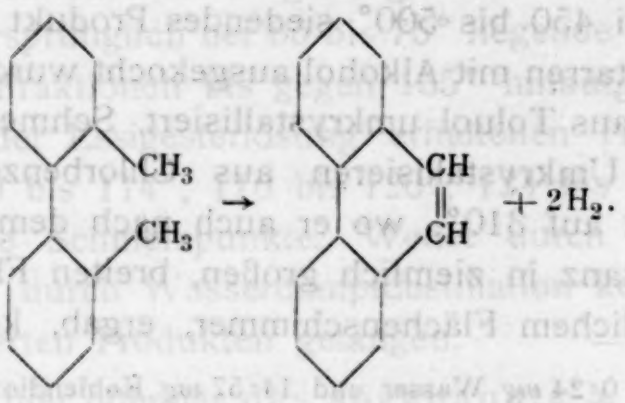
Während, wie schon ausgeführt worden ist, die Ringschließung des Systems



[1] Am. *17*, 620 (1895).

[2] Ann. *332*, 51 (1904).

nicht eintritt,[1] geht, wenn einmal die Verkettung der aromatischen Kerne stattgefunden hat, die Abspaltung der Seitenkettenwasserstoffe äußerst glatt vor sich:



Das Orthoditolyl haben wir aus *o*-Jodtoluol nach Ullmann[2] dargestellt.

Das Erhitzen des Jodtoluols mit Kupfer mußte, zur Erzielung guter Ausbeuten, bei 250° vorgenommen werden. Das erhaltene Ditolyl siedete bei 245 bis 260° und wurde beim Abkühlen fest. Nach dem Abpressen in der Kälte destillierte es bei 256 bis 258° und schmolz bei 17 bis 18°. Die Reaktion am glühenden Draht verläuft sehr schnell.

Beim Fraktionieren wurde der unter 300° übergehende Vorlauf abgetrennt und die bei 300 bis 350° siedende Hauptmenge nach dem Erkalten und Festwerden abgepreßt.

Der Rückstand, einmal aus Alkohol umkrystallisiert, erwies sich als reines Phenanthren, das an seinem charakteristischen Geruch, dem Schmelzpunkt 103°, Mischungsschmelzpunkt und Überführung in das Chinon erkannt wurde.

Wir beabsichtigen, in ähnlicher Weise aus Tetramethyldiphenyl Pyren darzustellen.

Überhitzen des Phenanthrens.

Auch das Phenanthren selbst wird beim Erhitzen noch teilweise zu einer bei 310° schmelzenden Substanz verändert, die schwer löslich ist und aus der bei 360 bis 450° übergehenden Fraktion des Reaktionsproduktes nach dem Aus-

---

[1] Nach Hirn, B. *32*, 3341 (1899), soll es gelingen, Picen aus α-Dinaphtostilben darzustellen. Uns ist dies vorläufig nicht möglich gewesen.

[2] Ann. *332*, 41 (1904).

kochen mit Alkohol durch Krystallisation aus Toluol in gelblichweißen Blättchen gewonnen wurde. Die Substanz läßt sich sublimieren, sie schmilzt darnach bei 308°. Ein Mischungsschmelzpunkt mit Tetraphenyl wurde auf 284° herabgedrückt. Wahrscheinlich liegt ein Diphenanthryl vor.

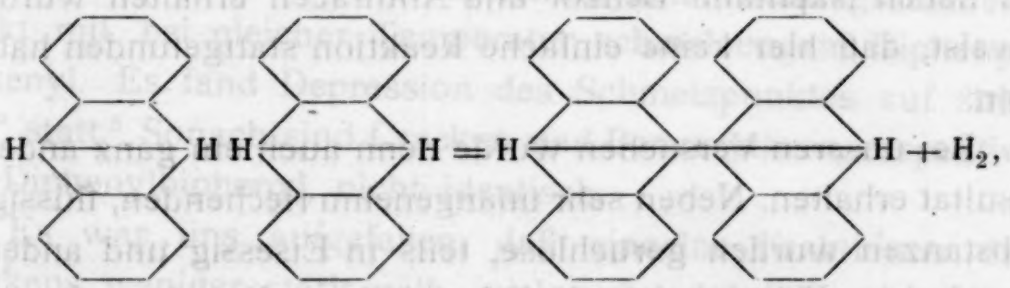
Wir werden diesen Versuch, den Herr Dr. Kantor für uns ausführte, nochmals mit größeren Substanzmengen wiederholen.

Überhitzen des Anthracens.

Nach dem Glühen wurde der bis 400° übergehende, aus unverändertem Anthracen bestehende Vorlauf entfernt und die Fraktion 400 bis 450°, die als rötliches Öl überging, getrennt aufgefangen. Das erstarrte Destillat wurde gepulvert und mit Alkohol ausgekocht. Der Rückstand, aus Toluol umkrystallisiert, schmolz bei 300° und wurde durch direkten Vergleich, Mischungsschmelzpunkt etc. mit Dianthryl identifiziert. Dieses Resultat wurde noch durch Überführen der Substanz in Mesonaphtodianthron erhärtet.

Überhitzen des Anthrachinons.

Während sich bei der Überhitzung des Anthracens zwei Moleküle in Mesostellung kondensieren:



kann beim Anthrachinon keine derartige Kondensation in Mesostellung erwartet werden. Das Reaktionsprodukt wurde zunächst durch Destillieren und Absublimieren von der Hauptmenge des unveränderten Anthrachinons befreit, der Rückstand gepulvert und mit Xylol extrahiert, bis fast kein Anthrachinon mehr in Lösung ging. Das Ungelöste wurde mit Nitrobenzol gekocht, aus dem ein ziemlich dunkles Produkt ausfiel. Dieses wurde mit Äther gewaschen und aus Diphenyläther, in dem wir ein vorzügliches Lösungsmittel erkannt haben, umkrystallisiert.

Die erstarrte Masse wurde mit Äther behandelt und so olivengrüne, mikroskopisch kleine, dünne Nadeln vom Schmelzpunkt 384° erhalten. Scholl und Neovius[1] geben für 2.2′-Dianthrachinonyl den Schmelzpunkt 387 bis 388°. Unsere Substanz ist ebenso wie Dianthrachinonyl in konzentrierter Schwefelsäure mit hellgelber, in heißem alkalischen Hydrosulfit mit rötlichbrauner Farbe löslich, allerdings schwer und nur bei längerem Kochen.

Überhitzen von Cyklopentadien.

Weger[2] gibt in einem Vortrage an, beim Durchleiten von Cyklopentadien durch schwach glühende Röhren neben Benzol und Anthracen Naphtalin erhalten zu haben und gibt dafür die Gleichung



Friedmann[3] hält daraufhin die Synthese des Naphtalins aus Cyklopentadien für erwiesen. Aber schon die Tatsache, daß neben Naphtalin Benzol und Anthracen erhalten wurden, beweist, daß hier keine einfache Reaktion stattgefunden haben kann.

Bei unseren Versuchen wurde denn auch ein ganz anderes Resultat erhalten. Neben sehr unangenehm riechenden, flüssigen Substanzen wurden geruchlose, teils in Eisessig und anderen organischen Flüssigkeiten lösliche, teils unlösliche, aber nur amorphe Substanzen erhalten, aus denen keine Spur Naphtalin oder aromatischer Substanzen überhaupt erhalten werden konnte. Offenbar ist also bei den Weger'schen Versuchen die Temperatur so hoch gewesen, daß vollständige Zertrümmerung des Moleküls eingetreten ist und die Polymerisationsprodukte des Äthylens und Acetylens, die man in solchen Fällen als

---

[1] B. *44*, 1088 (1911).
[2] Z. ang. Ch. *22*, 344 (1909).
[3] B. *49*, 283 (1916).

einzig bei solchen Hitzegraden noch stabil, immer findet, Benzol, Naphtalin und Anthracen entstanden sind. Damit verliert aber diese pyrogene Reaktion jede Bedeutung.

Über das sogenannte Cracken.[1]

Claudy und Fink[2] haben aus dem sogenannten roten Pech, das beim Crackingprozeß der Petroleumfabrikation gewonnen wird, einen Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 308° isoliert, dem die Formel $C_{24}H_{18}$ erteilt wurde und von dem sie annehmen, daß er kein Picen sei, dagegen wahrscheinlich das Benzerythren von Schmidt und Schultz.[3]

Von letzterer Substanz hat aber seither Ullmann[4] gezeigt, daß sie mit dem von uns ebenfalls weiter oben besprochenen 4.4′-Diphenylbiphenyl identisch ist. Ist nun Cracken mit der Substanz von Schmidt und Schultz identisch, so muß es Diphenylbiphenyl sein.

Wir haben nach der Methode von Claudy und Fink aus dem roten Pech eine Substanz in großer Menge erhalten, die seiner Beschreibung entspricht: gelbe, grünlich fluoreszierende Blättchen. Als diese durch genügend lange fortgesetztes Umkrystallisieren auf den angegebenen Schmelzpunkt 308° gebracht worden waren, bestimmten wir den Mischungsschmelzpunkt mit bei gleicher Temperatur schmelzendem Diphenylbiphenyl. Es fand Depression des Schmelzpunktes auf zirka 267° statt.[5] Sonach sind Cracken und Benzerythren, respektive 4, 4-Diphenylbiphenyl, nicht identisch.

Es war uns aufgefallen, daß einzelne Fraktionen des Crackens weniger stark gelb, viel mehr grünlich oder bläulich ausfielen. Wir haben deshalb versucht, den Kohlenwasserstoff, dessen Farbe von Anfang an auffällig erschien, zu entfärben.

Behandeln mit Tierkohle, Bestrahlen mit ultraviolettem Licht, Oxydationen (mit kleinen Mengen Chromsäure oder

---

[1] Experimentell mitbearbeitet von Dr. Paul R. v. Lendenfeld.

[2] M. *21*, 130 (1900).

[3] Ann. *203*, 134 (1880).

[4] Ann. *332*, 51 (1904).

[5] Über weitere Unterschiede siehe weiter unten.

Permanganat in Eisessig), Destillieren über Bleioxyd, Überführen in das Pikrat, Umkrystallisieren aus Benzaldehyd[1] und noch manche andere Versuche blieben erfolglos. Dagegen wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus hochsiedenden Lösungsmitteln (Cumol, Xylol), namentlich wenn längere Zeit gekocht wurde, deutlich Aufhellung und, wenn auch langsames, Steigen des Schmelzpunktes beobachtet.

Daß hochsiedende Lösungsmittel verändernd auf manche Substanzen wirken können, und zwar je nach den Umständen reduzierend oder oxydierend, ist ja bekannt.[2]

Diese Versuche führten zur Vermutung, daß dem Kohlenwasserstoff ein hartnäckig anhaftender, färbender Bestandteil beigemengt sei.

Trotzdem die Jodzahlbestimmung negativ verlief,[3] war anzunehmen, daß die Verunreinigung chromophore Doppelbindungen enthalte. Es wurde daher versucht, durch vorsichtiges Behandeln mit kleinen Brommengen eine Reinigung zu erzielen. Je 2 *g* gelbes Produkt vom Schmelzpunkt 309° wurden in viel siedendem Chloroform gelöst und mit einer Bromchloroformlösung in der Wärme behandelt. Nach Zusatz von etwa 1 *g* Brom wurde erkalten gelassen. Der erhaltene Niederschlag war weiß und halogenfrei. Er schmolz bei 321°. Öfteres Umkrystallisieren aus Xylol sowie vorsichtiges Sublimieren ließen den Schmelzpunkt bis auf 350° steigen, wo er konstant blieb.

4·206 *mg* gaben 14·603 *mg* CO_2 und 0·19 *mg* H_2O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{22}H_{14}$	Gefunden
C	95·0	94·7
H	5·0	5·1

Nach Schmelzpunkt und Analyse ist die Substanz sonach als Picen anzusprechen, was wir, als wir die nähere Unter-

[1] Siehe dazu Mudrovčič, M. *34*, 1441 (1913).

[2] Siehe H. Meyer, Analyse etc. p. 28.

[3] Nach dem Verfahren von Mc Ilhiney (Analyse p. 960) wurden übrigens nicht unbedeutende Mengen Brom addiert.

suchung des Crackens begannen, sofort vermuteten. Claudy und Fink, die natürlich gleichfalls an diese Möglichkeit dachten, haben sie aus folgenden vier Gründen von der Hand gewiesen (a. a. O., p. 133):

»1. Schmilzt Cracken bei 308° C., Picen bei 350° C., Dibromcracken bei 141° C. und Dibrompicen bei 295° C.

2. Ist reinstes Cracken gelb, Picen dagegen farblos.

3. Sind die Löslichkeitsverhältnisse andere, indem Cracken im allgemeinen leichter löslich ist als Picen.

4. Ist die elementare Zusammensetzung unzweifelhaft verschieden und finden sich im Cracken zwei CH_2-Gruppen mehr enthalten.«

Hierzu ist das Folgende zu bemerken:

Ad 1. Das Cracken — vorausgesetzt, daß wir dasselbe Produkt in Händen hatten wie Claudy und Fink, was wir als sicher annehmen können — schmilzt zwar nach ziemlich weitgehender Fraktionierung ungefähr bei 308°, aber sowohl durch fortgesetztes Umkrystallisieren als auch durch Sublimation und Behandeln mit kleinen Mengen Brom kann man den Schmelzpunkt, wenn auch langsam, kontinuierlich auf 350° steigern. Das bei 350° schmelzende Produkt haben wir nach der Vorschrift von Burg[1] bromiert und sehr leicht und mit allen in der Literatur angegebenen Eigenschaften, so vor allem mit dem Schmelzpunkt 295°, Dibrompicen erhalten.

Die aus Cumol umkrystallisierte Substanz — farblose Nädelchen — ergab den erwarteten Analysenwert:

0·283 *g* gaben 0·260 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
Br.....	39·5	39·1

Gleiche Resultate in bezug auf die Bromierung wurden auch mit etwas weniger reinem Produkt (Schmelzpunkt 325°, 338°) erhalten. Die Ausbeute verschlechtert sich mit zunehmender Unreinheit der Substanz; man erhält nicht zu

[1] B. *13*, 1837 (1880).

reinigende, leichter lösliche Bromprodukte. Einen einheitlichen Körper vom Schmelzpunkt 141° haben wir nicht abtrennen können. Wie geringe Brommengen auf den unreinen Kohlenwasserstoff wirken, ist weiter oben beschrieben.

Ad 2. Daß die Substanz, wenn auch schwierig, vollkommen farblos erhalten werden kann, haben wir schon gezeigt. Daß derartige Kohlenwasserstoffe, namentlich wenn sie auf pyrogenem Weg erhalten wurden, meist nur schwer von färbenden Verunreinigungen befreit werden können, ist bekannt, speziell für das Picen geht dies aus den Arbeiten von Burg, Bamberger, Graebe und Walter hervor.

Ad 3. Daß Cracken leichter löslich ist als Picen, ist auch ganz in der Ordnung. Verunreinigungen erhöhen die Löslichkeit; mit zunehmender Reinigung fanden wir die Schwerlöslichkeit der Substanz zunehmend.

Ad 4. Die Elementaranalyse ergab Claudy und Fink Werte, die für Kohlenstoff von 93·7 bis 93·9%, für Wasserstoff von 5·9 bis 6·0% schwankten.

Die beiden Forscher haben daraufhin der Substanz die Formel $C_{24}H_{18}$ zugeteilt, wohl im Hinblick auf die vermutete Identität mit dem Benzerythren.

Die folgende Zusammenstellung wird aber lehren, daß man mit dem gleichen Recht auch andere Formeln in Betracht ziehen könnte.

Es enthalten nämlich:

$C_{24}H_{18}$	C = 94·1 H = 5·9	$C_{22}H_{16}$	C = 94·3 H = 5·7
$C_{22}H_{14}$ (Picen)	C = 95·0 H = 5·0	$C_{23}H_{16}$	C = 94·5 H = 5·5
		$C_{23}H_{18}$	C = 93·9 H = 6·1

Keinesfalls läßt sich also eine Formel mit C_{22} ausschließen und es könnte nur höchstens noch in Frage kommen, ob nicht im Cracken ein Hydropicen vorliegt, das durch das oftmalige Umkrystallisieren aus hochsiedenden Lösungsmitteln, Sublimieren im Luftstrom, durch Zinkstaubdestillation, Behandeln mit Brom etc. erst dehydriert wird. Die bekannten

(höher) hydrierten Picene haben indes ganz andere Eigenschaften als das Cracken, sind vor allem auch farblos und unsere Versuche, ein Dihydro- oder Tetrahydropicen darzustellen, waren erfolglos, vor allem auch in der Richtung der Darstellung gelber Hydrierungsprodukte.

Auch die Vermutung von Claudy und Fink, das Cracken könne ein Dimethylpicen oder Dinaphtylenbutylen sein, erscheint unhaltbar.

Was die Elementaranalysen von Claudy und Fink anbelangt, sei noch angeführt, daß schon Graebe und Walter[1] hervorheben, daß das Picen selbst nach vielmaligem Umkrystallisieren, bevor es weiß ist, unbefriedigende Analysenzahlen liefert.

Damit stimmen unsere Erfahrungen vollkommen überein und wir unterlassen es daher, die zahlreichen Analysen anzuführen, die wir gemacht haben. Sie haben uns zwischen den von Claudy und Fink gefundenen und den für Picen berechneten liegende Werte gegeben. Die meisten Präparate enthielten — manchmal über 1% — Asche.

Zur näheren Charakterisierung des Picens wurden noch einige Versuche gemacht. So wurde nach den Angaben von Bamberger und Chattaway das Chinon dargestellt. Es zeigte die von den ersten Darstellern angegebenen Eigenschaften. Es verbrennt schwer.

0·1763 *g* gaben (mit Kupferoxyd gemischt) 0·5464 *g* Kohlendioxyd und 0·0732 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
C	84·6	84·5
H	4·2	4·6

Als Nebenprodukt wurde Picenchinoncarbonsäure beobachtet.

Durch Destillation des Chinons über Zinkstaub wurden hellgelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 337° erhalten, die sich durch Umkrystallisieren aus Toluol leicht ganz entfärben und auf den Schmelzpunkt 350° bringen ließen.

[1] B. *14*, 176 (1881).

Reduzierende Acetylierung des Picenchinons.

2 *g* Picenchinon wurden mit Zinkstaub und 100 *cm*³ Essigsäureanhydrid 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht und das Reaktionsprodukt heiß filtriert. Aus der grünlichbraunen Lösung fiel beim Erkalten ein dunkelbrauner Niederschlag aus, der gesammelt und zur Entfernung des Essigsäureanhydrids mit Wasser ausgekocht wurde.

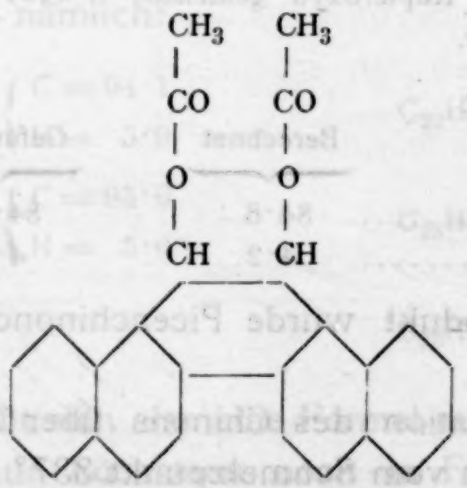
Die getrocknete Substanz schieden wir zweimal aus Cumol um. Die Farbe des Acetylderivats veränderte sich dabei von Dunkelbraun in Gelbbraun. Schmelzpunkt zeigte die Substanz nicht. Sie ist in Alkohol, Benzol, Chloroform, Xylol, Cumol, Nitrobenzol und Aceton leicht löslich. Zur Bestimmung der eingetretenen Acetylgruppen wurde die Methode von Wenzel angewendet. Für die Verseifung erwies sich das Verhältnis Schwefelsäure : Wasser 5 : 1 als am vorteilhaftesten. Nach $4^1/_2$ Stunden war die Verseifung vollendet.

0·1604 *g* verbrauchten 7·907 *cm*³ $^1/_{10}$ norm. Lauge.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
CH_3CO.....	24·8	21·2

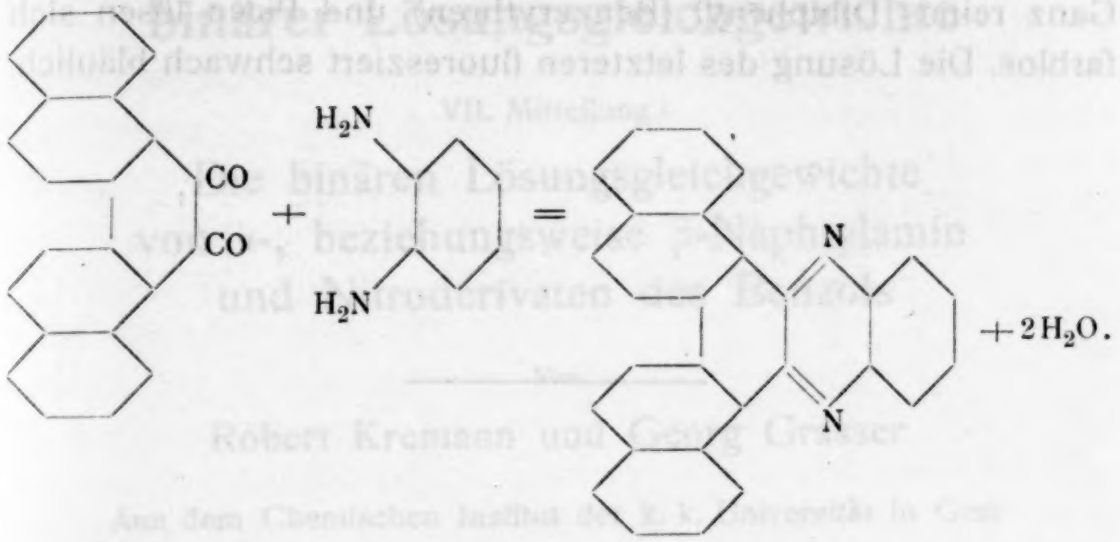
Das so dargestellte Acetylderivat



wurde mit 75 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 25 Teilen Wasser eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, nachdem die Substanz mit ein wenig Alkohol benetzbar gemacht

worden war, dann mit dem achtfachen Volumen Wasser verdünnt und filtriert. Das entstandene Hydroxylprodukt war ein dunkles Pulver. In Eisessiglösung mit Chromsäure ließ es sich glatt zu Chinon oxydieren.

Kondensation von Orthophenylendiamin und Picenchinon.



Eine konzentrierte Lösung von reinem Picenchinon in Eisessig wurde mit Orthophenylendiamin, ebenfalls in Eisessig gelöst, in der Siedehitze zusammengegossen und eine halbe Stunde gekocht. Nach dem Filtrieren fiel ein amorpher, gelber Niederschlag aus, der nach dem Lösen in siedendem Cumol und Nitrobenzol krystallinisch wurde.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus diesen Lösungsmitteln bildet das Picenchinoxalin mikroskopisch kleine Nadeln.

0·00402 *g* gaben 0·28 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N	8·2	7·9

Es steht also fest, daß bei der fortgesetzten Reinigung des »Crackens« Picen entsteht. Auch aus den Mutterlaugen konnte immer nur wieder Picen isoliert werden. Wahrscheinlich ist also das Cracken mit dem »gelben Picen« früherer Forscher identisch und nichts anderes als durch hartnäckig anhaftende Verunreinigungen gefärbter und im Schmelzpunkt beeinflußter Kohlenwasserstoff $C_{22}H_{14}$.

Noch ein Wort über die

Schwefelsäurereaktion des Benzerythrens und Picens.

Beide Substanzen sollen sich mit grüner Farbe in konzentrierter Schwefelsäure lösen. Wie wir fanden, trifft dies nur für die ungenügend gereinigten Kohlenwasserstoffe zu. Ganz reines Dibiphenyl (Benzerythren) und Picen lösen sich farblos. Die Lösung des letzteren fluoresziert schwach bläulich.

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

VII. Mitteilung [1]

Die binären Lösungsgleichgewichte von α-, beziehungsweise β-Naphtylamin und Nitroderivaten des Benzols

Von

Robert Kremann und Georg Grasser

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Universität in Graz

(Mit 7 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1916)

Für die Neigung bestimmter verschieden heteropolarer Derivate des Benzols, untereinander zu Verbindungen im festen Zustande zusammenzutreten, die sich durch besondere, ihnen zukommende Äste des Zustandsdiagramms zu erkennen geben, ist in erster Linie der gegenseitige Unterschied der Restaffinitäten der beiden zu betrachtenden Stoffe ausschlaggebend.

Man kann sagen, daß ein gewisser Schwellenwert dieses Unterschiedes nötig ist, damit es zur Bildung von Verbindungen im festen Zustande kommt. Ist dieser Schwellenwert nicht allzu erheblich überschritten, tritt dann, wie bereits in der II. Mitteilung (5) auseinandergesetzt wurde, der Einfluß der Stellung der Substituenten hervor und macht sich dahin bemerkbar, daß steigende Asymmetrie in der Stellung der Substituenten der Betätigung der gegebenen Restaffinitäten in

[1] Um unnötige Wiederholungen zu vermeiden, seien an dieser Stelle die in dieser Arbeit angezogenen Literaturangaben mit fortlaufender Numerierung

steigendem Maße entgegenwirkt. Es kommt dann, wenn überhaupt, zur Bildung von Verbindungen so hohen Dissoziationsgrades im Schmelzfluß, daß die Abscheidung der betreffenden Verbindungen in festem Zustande nicht eintritt.

So beobachtet man beim Vergleich der Zustandsdiagramme je eines bestimmten Benzolderivates einerseits, der drei isomeren *o*-, *m*- und *p*-Disubstitutionsprodukte des Benzols andrerseits, daß vielfach die *m*- und *p*-Isomeren Verbindungen im festen Zustand bilden, die *o*-Isomeren diese Fähigkeit nicht mehr besitzen und von trisubstituierten Stoffen diejenigen mit asymmetrischer Anordnung der Substituenten weniger zur Bildung von Verbindungen neigen als die mit symmetrischer Anordnung. Dieses von dem einen von uns mit »sterischer Valenzbehinderung« bezeichnete Phänomen tritt vornehmlich nur dann in Erscheinung, wenn der Unterschied der Restaffinitäten der beiden Komponenten des Systems den Schwellenwert, der zur Bildung von Verbindungen im festen Zustand gerade hinreichend ist, nicht allzu sehr überschreitet. Wird aber der Unterschied der Restaffinitäten der Komponenten groß genug, um die sterische Valenzbehinderung zu besiegen,

---

angegeben. Im Text sind dann fortlaufend durch Nummern auf diese hier gegebenen Literaturangaben verwiesen:

1. R. Kremann, Monatsh. f. Chemie, *25*, 1215 (1904).
2. — I. Mitt., ibid., 1271.
3. — — ibid., 1311.
4. — — — ibid., *27*, 91 (1906).
5. — und O. Rodinis, II. Mitt., ibid., *27*, 125 (1906).
6. — ibid., *28*, 1125 (1907), und IV. Mit., *31*, 843 (1910).
7. — III. Mitt., ibid., *29*, 863 (1908).
8. — V. Mitt., ibid., *32*, 609 (1911).
9. — und F. Hofmeier, ibid., *31*, 201 (1910).
10. — ibid., *28*, 7 (1907).
11. Philip, Journ. chem. soc., *83*, 814 (1903).
12. Crompton und Whiteley, ibid., *67*, 327 (1895).
13. Schmiedlin und Lang, Ber. d. deutschen Ges., *43*, 2812 (1910).
14. Dahm's Wied. Ann., *54*, 486 (1895).
15. Guye und Tsakalatos, J. chim. phys., *8*, 340 (1910).
16. Kuriloff, Zeitschr. phys. Chem., *24*, 679 (1897).
17. Yamamoto, Journ. of the Coll. Sc. Tokio, *25*, Art. II, 1908.
18. R. Kremann, Monatsh. f. Chemie, *27*, 627 (1906).

geben dann alle drei Isomere unterschiedlos mit derselben zweiten Komponente Verbindungen im festen Zustande.

Wir können also gewissermaßen drei Gruppen von binären Systemen von Benzolderivaten unterscheiden:

Typus *A*. Der Unterschied der Restaffinitäten der Komponenten ist zu klein, als daß die beiden Komponenten Verbindungen überhaupt, beziehungsweise von genügend geringem Dissoziationsgrad liefern, daß es zur Abscheidung derselben in festem Zustande käme.

Typus *B*. Der Unterschied der Restaffinitäten der Komponenten ist so groß, daß es zur Abscheidung von Verbindungen in festem Zustande kommt, aber der Einfluß der sterischen Valenzbehinderung ist von gleicher Größenordnung, daß je nach der Stellung der Substitutionsgruppen im Molekül der erste oder zweite Einfluß überwiegt, es zur Abscheidung fester Verbindung kommt oder nicht.

Typus *C*. Der Unterschied der Restaffinitäten der Komponenten ist so groß, daß der Einfluß der Valenzbehinderung überdeckt wird, der eine Stoff mit allen Isomeren vom Typus des zweiten Stoffes Verbindungen in festem Zustand zu liefern vermag.

Überblicken wir nun einmal das bisher untersuchte Versuchsmaterial einschließlich der Systeme α-, beziehungsweise β-Naphtylamin einerseits, der isomeren Dinitrobenzole, Nitrophenole sowie 1, 2, 4-Dinitrotoluol, 1, 2, 4-Dinitrophenol und *s*-Trinitrobenzol andrerseits, die den Gegenstand der experimentellen Untersuchungen vorliegender Mitteilung bilden.

Gehen wir bei unseren Betrachtungen aus von den Systemen, deren eine Komponente Naphtalin ist. In Kombination mit Nitrobenzol sowie mit Nitrotoluol gehören beide zum Typus *A* (2), indem beide Stoffe mit Naphtalin keine Verbindung in festem Zustande liefern. Einführung von Chlor, das nur verhältnismäßig geringe Restaffinitäten mitbringt, ändert die Zugehörigkeit zum Typus *A* nicht, indem alle drei Systeme der drei isomeren Chlornitrobenzole mit Naphtalin keine Verbindungen liefern (5). Führt man aber in Nitrobenzol, beziehungsweise Nitrotoluol eine weitere Nitrogruppe ein, so

gehören infolge des gesteigerten Unterschiedes der Restaffinitäten diese Systeme von Naphtalin einerseits, den isomeren Dinitrobenzolen, beziehungsweise Dinitrotoluolen andrerseits zum Typus *B* der betrachteten Systeme, indem *o*-Dinitrobenzol, 1, 2, 6- und 1, 3, 4-Dinitrotoluol mit Naphtalin keine Verbindungen liefern, wohl aber *m*- und *p*-Dinitrobenzol und 1, 3, 5- und 1, 2, 4-Dinitrotoluol (2 und 5).

Ersetzen wir in diesen Systemen Naphtalin durch Benzol, Phenanthren oder Fluoren, so gehören die binären Systeme der genannten drei Kohlenwasserstoffe mit den Dinitrobenzolen, beziehungsweise -toluolen (7, 8 und 14) zum Typus *A*, indem hier der Unterschied der Restaffinität der Komponenten der binären Lösungsgleichgewichte vermindert worden zu sein scheint. Eine Ausnahme macht hier nur das System Phenanthren — *p*-Dinitrobenzol, in welchem eine Verbindung vorliegt. Die Bildung von Verbindungen von Phenanthren und Fluoren tritt erst ein bei Einführung einer weiteren Nitrogruppe in die zweite Komponente, also mit *s*-Trinitrobenzol, beziehungsweise Trinitrotoluol (7 und 8).

In den Systemen der genannten Dinitroverbindungen des Benzols einerseits, von Benzol andrerseits kann eine Steigerung des Unterschiedes der Restaffinitäten der beiden Komponenten durch Einführung der Amidogruppe in das Benzol, also Verwendung von Anilin statt Benzol und damit ein Überdrücken in die Reihe der Systeme vom Typus *B* erzielt werden.

Doch scheint es, daß hier ceteris paribus der Unterschied der Restaffinitäten in den Systemen von Anilin und den erwähnten Dinitroderivaten des Benzols kleiner ist als in den Systemen dieser und Naphtalin oder infolge des asymmetrischen Baues des Anilins die sterische Valenzbehinderung noch mehr in den Vordergrund tritt. Denn mit Anilin gibt nur das *m*-Dinitrobenzol (2) und das 1, 3, 5-Dinitrotoluol (5) eine Verbindung in festem Zustande, nicht hingegen das *o*- und *p*-Dinitrobenzol (5) sowie das 1, 2, 6 (5)-, das 1, 3, 4 (5)- und das 1, 2, 4 (2)-Dinitrotoluol. Mit Trinitrobenzol (2) und Trinitrotoluol (1) gibt Anilin naturgemäß infolge des gesteigerten Unterschiedes der Restaffinitäten Verbindungen ebenso wie Naphtalin (1, 2), Phenanthren (7, 8) und Fluoren (7, 8).

Es war nun von Interesse, das Verhalten der beiden Naphtylamine gegenüber den genannten Di-, beziehungsweise Trinitroderivaten des Benzols, beziehungsweise Toluols zu untersuchen.

Wir haben gesehen, daß die betreffenden Systeme mit Naphtalin und Anilin dem Typus *B* der geschilderten Systeme angehören, und zwar scheint bei den Systemen mit Anilin der Unterschied der Restaffinität der Komponenten kleiner, beziehungsweise sich infolge sterischer Behinderung weniger kräftig betätigen zu können (Fehlen von Verbindungen mit *p*-Dinitrobenzol, beziehungsweise 1, 2, 4-Dinitrotoluol).

Wenn wir nun in das Naphtalin die mit starker Restaffinität behaftete NH_2-Gruppe einführen, so wäre es nicht unmöglich gewesen, daß durch die Steigerung des Unterschiedes der Restaffinitäten der beiden Komponenten in allen Fällen die sterische Valenzbehinderung besiegt würde und diese Systeme dem Typus *C* zugehören würden.

Dies war jedoch, wie die vorliegende Untersuchung zeigt, nicht der Fall, sondern die Systeme α-, beziehungsweise β-Naphtylamin mit den isomeren Dinitrobenzolen (beziehungsweise Dinitrotoluolen) gehören dem Typus *B* an, d. h. die Steigerung des Unterschiedes der Restaffinitäten zwischen den beiden Komponenten dieser Systeme ist durch Einführung der Amidogruppe in Naphtalin nicht so erheblich, daß nicht die sterische Valenzbehinderung superponierend den Charakter des betreffenden Systems bestimmen würde. Wie aus den Figuren 1 und 2 ersichtlich ist, gibt sowohl β- als α-Naphtylamin wohl mit *m*- und *p*-Dinitrobenzol, nicht aber mit *o*-Dinitrobenzol Verbindungen.

Beim Vergleich dieser Figuren fällt auf, daß das Existenzgebiet der Verbindungen des β-Naphtylamins kleiner ist als das der Verbindungen des α-Naphtylamins. Können wir schon hier auf einen Unterschied in der Valenzbetätigung der beiden isomeren Naphtylamine schließen, so wird derselbe noch auffälliger, wenn wir die Systeme α-Naphtylamin — 1, 2, 4-Dinitrotoluol und β-Naphtylamin — 1,2,4-Dinitrotoluol vergleichen. Wie Fig. 3 zeigt, liegt im erstgenannten System eine äquimolare Verbindung vor, im letztgenannten nicht. Es nähert sich also

in seinem Verhalten das α-Naphtylamin gegenüber den genannten Dinitrokohlenwasserstoffen mehr dem Naphtalin selbst, das β-Naphtylamin hingegen aber mehr dem Anilin.

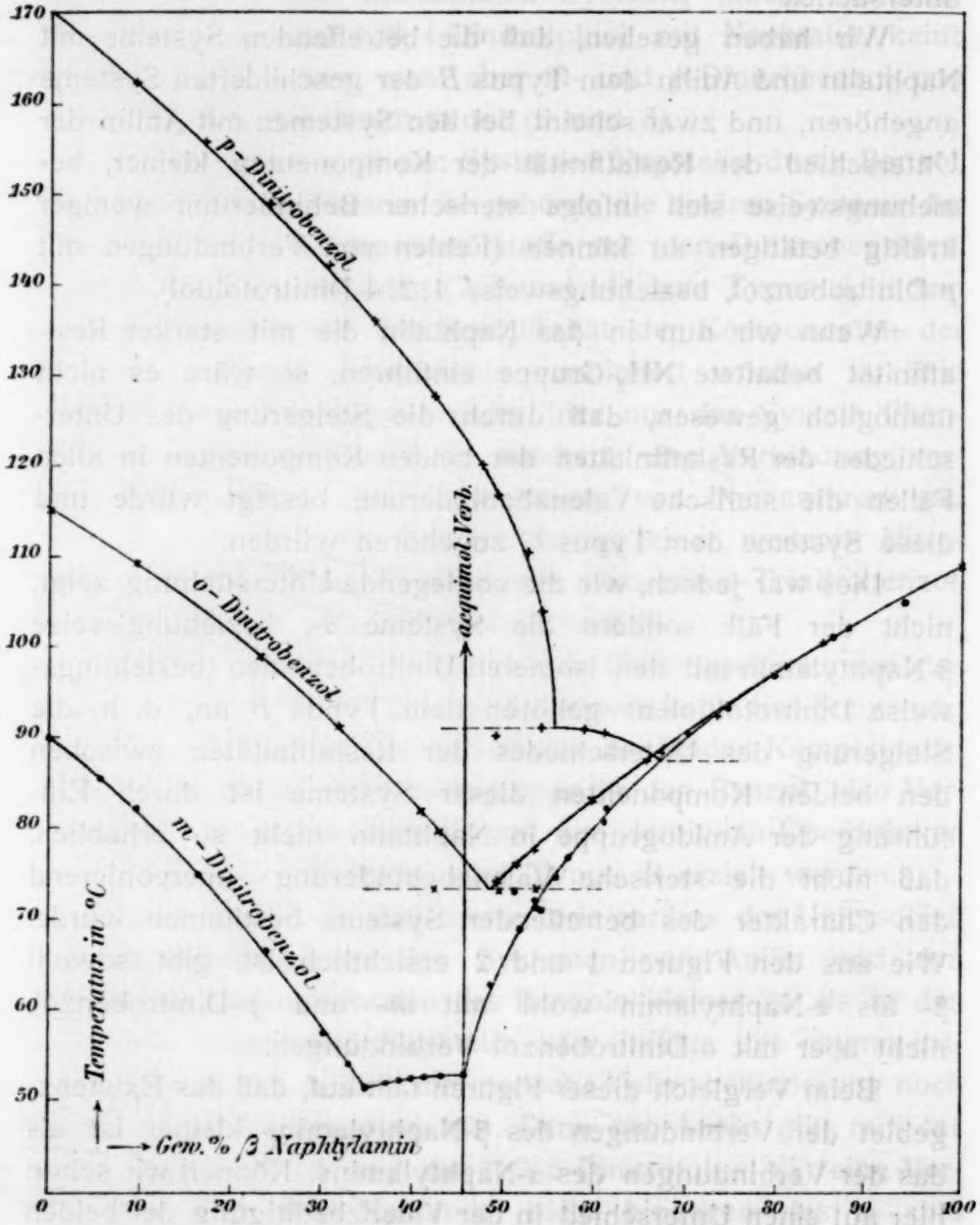


Fig. 1.

Bildlich können wir das aus der Konstitution der beiden Naphtylamine ja verstehen. Im α-Naphtylamin nimmt die Amidogruppe, nahe der Kohlenstoffbrücke liegend, mehr eine

zentrale Stellung ein als im β-Naphtylamin, wo die Amidogruppe, wie im Anilin, mehr eine Flügelstellung einnimmt.

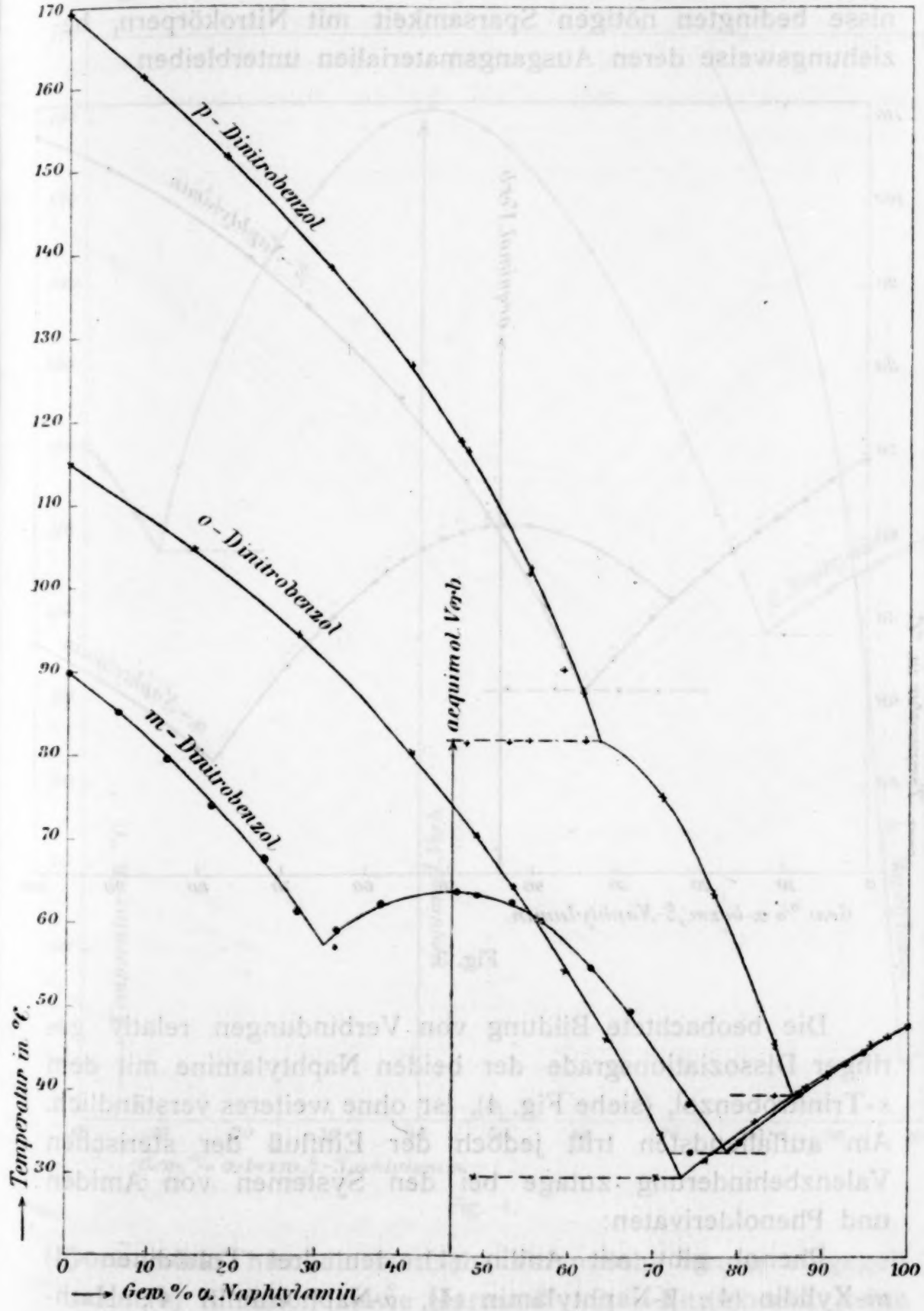


Fig. 2.

Der geplante interessante Vergleich des Verhaltens von α- und β-Naphtylamin mit den übrigen isomeren Dinitrotoluolen mußte jedoch infolge der durch die Kriegsverhältnisse bedingten nötigen Sparsamkeit mit Nitrokörpern, beziehungsweise deren Ausgangsmaterialien unterbleiben.

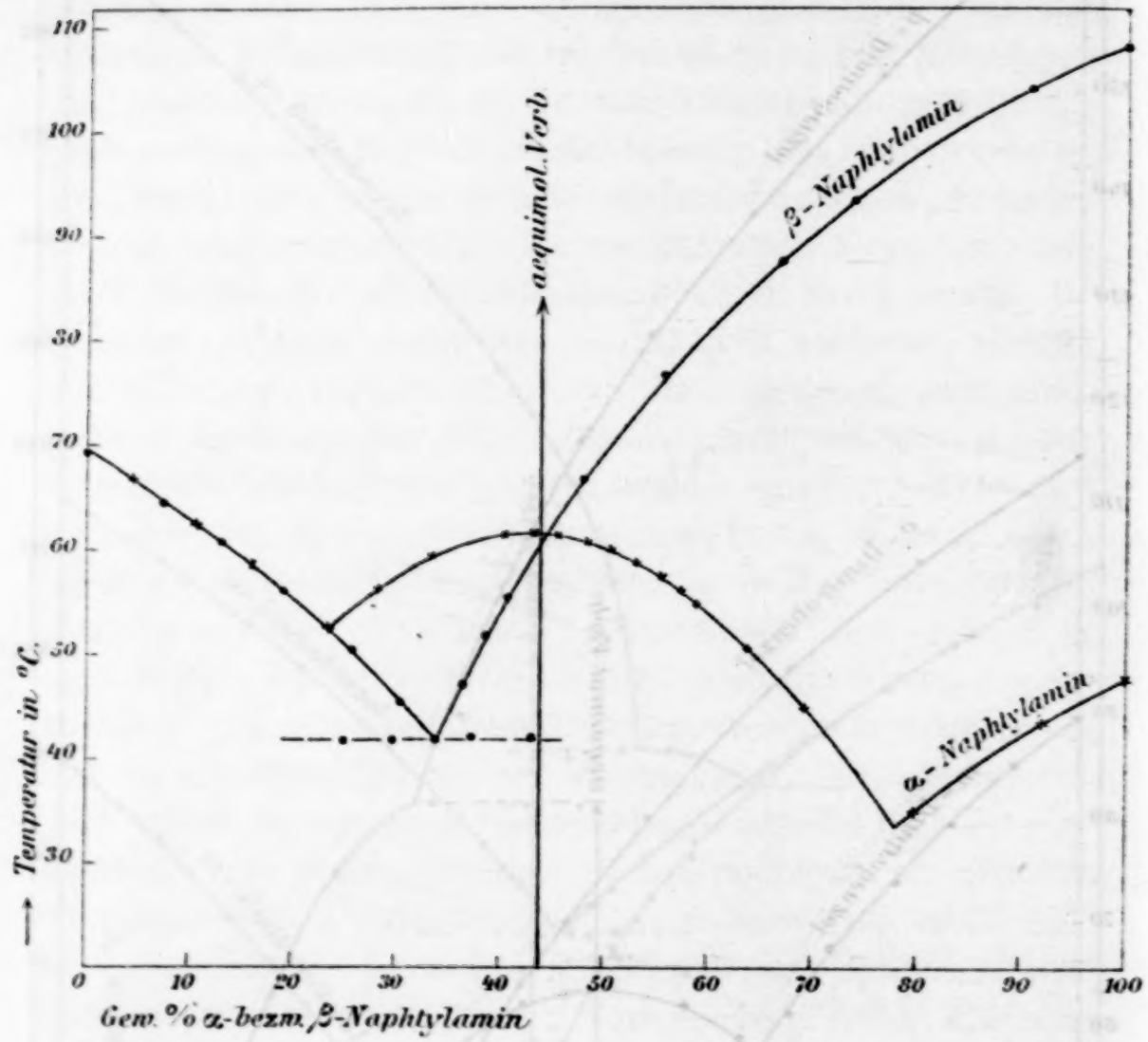


Fig. 3.

Die beobachtete Bildung von Verbindungen relativ geringer Dissoziationsgrade der beiden Naphtylamine mit dem *s*-Trinitrobenzol, (siehe Fig. 4), ist ohne weiteres verständlich. Am auffallendsten tritt jedoch der Einfluß der sterischen Valenzbehinderung zutage bei den Systemen von Amiden und Phenolderivaten:

Phenol gibt mit Anilin (1), den drei Toluidinen (4) *m*-Xylidin (4), β-Naphtylamin (4), α-Naphtylamin (4), Harnstoff (5), kurz mit allen Amiden sowie mit Aceton (13) infolge

der beträchtlichen Heteropolarität der Komponenten Verbindungen in festem Zustand. Diese Heteropolarität wird gesteigert durch Einführung der Nitrogruppe in das Phenol.

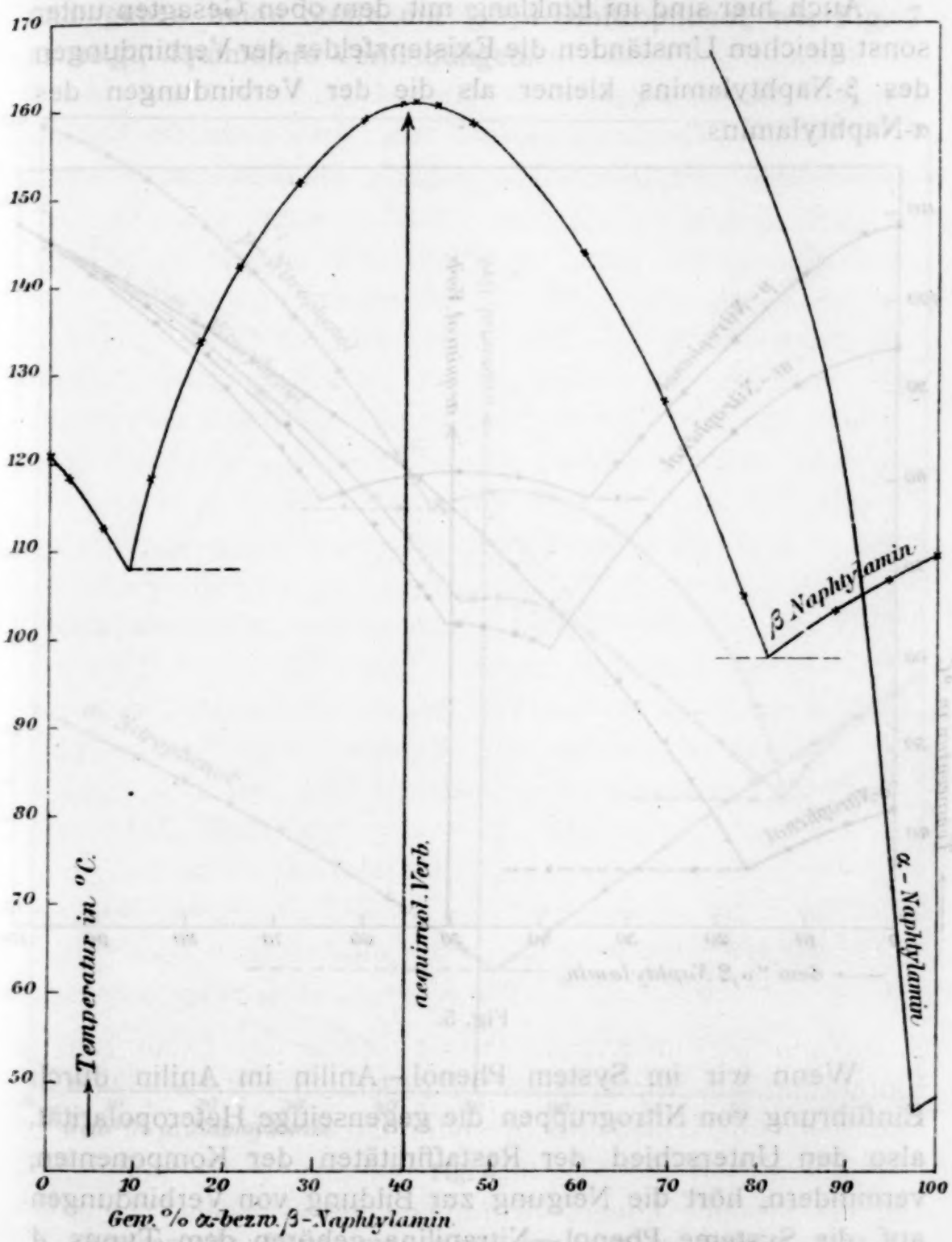


Fig. 4.

Doch wirkt hier die sterische Valenzbehinderung entgegen indem z. B. Anilin sowie Harnstoff mit *o*-Nitrophenol keine Verbindungen liefern, wohl aber mit *m*- und *p*-Nitrophenol (5).

Ganz gleich verhält sich, wie sich als Resultat der vorliegenden Arbeit ergibt, α- sowie β-Naphtylamin, wie Fig. 5 und 6 es zeigen.

Auch hier sind im Einklang mit dem oben Gesagten unter sonst gleichen Umständen die Existenzfelder der Verbindungen des β-Naphtylamins kleiner als die der Verbindungen des α-Naphtylamins.

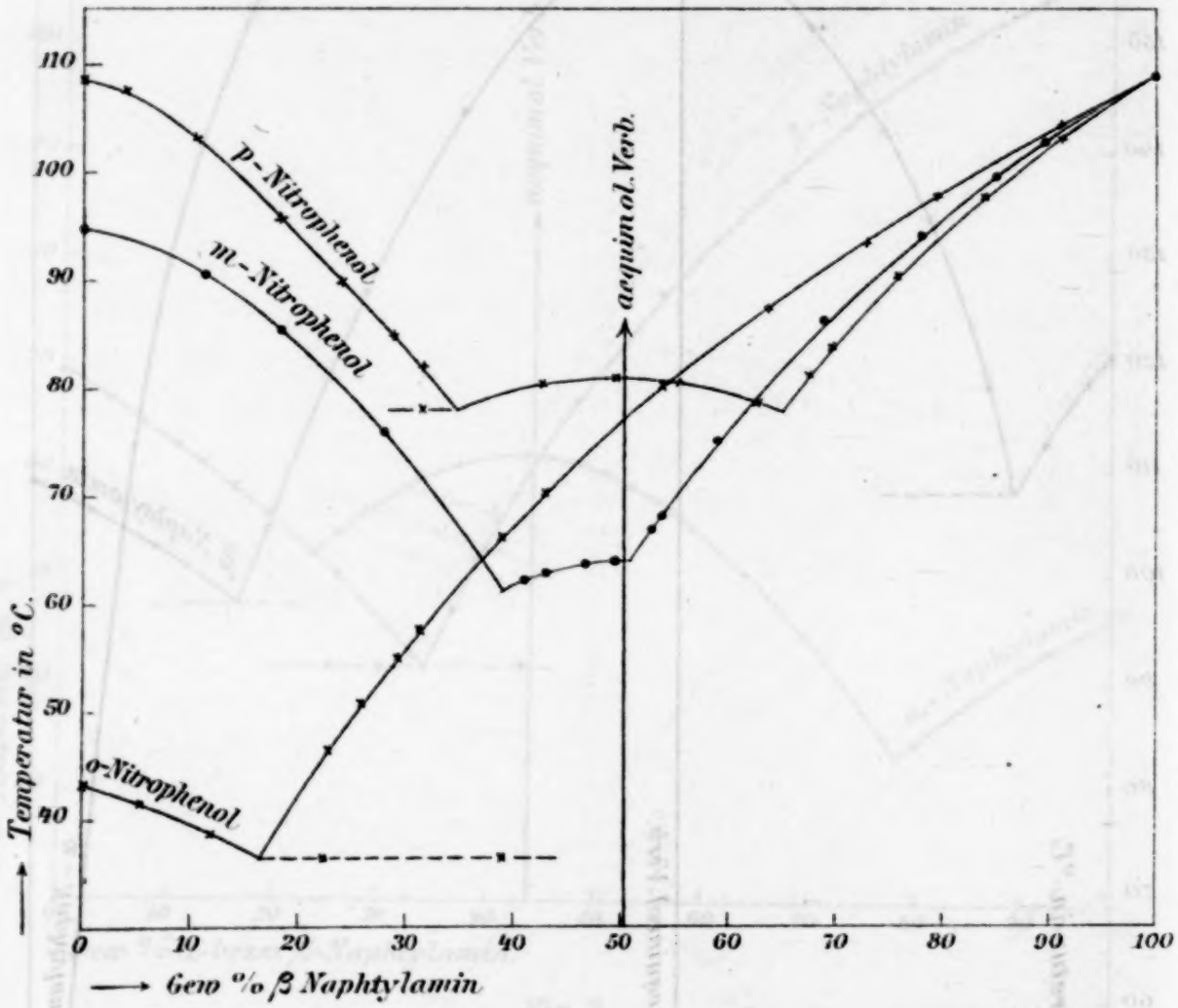


Fig. 5.

Wenn wir im System Phenol—Anilin im Anilin durch Einführung von Nitrogruppen die gegenseitige Heteropolarität, also den Unterschied der Restaffinitäten der Komponenten, vermindern, hört die Neigung zur Bildung von Verbindungen auf, die Systeme Phenol—Nitraniline gehören dem Typus *A* an, indem keines der drei isomeren Nitraniline mit Phenol Verbindungen liefert (5). Daß bei Einführung einer weiteren Nitrogruppe im Nitrophenol Anilin gegenüber der Unterschied der Restaffinität der Komponenten gesteigert wird, ist klar

und leicht verständlich, daß Anilin und 1, 2, 4-Dinitrophenol eine Verbindung in festem Zustand liefern (7, 8).

Ebenso verhalten sich naturgemäß α- und β-Naphtylamin und geben beide Stoffe mit 1, 2, 4-Dinitrophenol, wie Fig. 7 es zeigt, äquimolare Verbindungen.

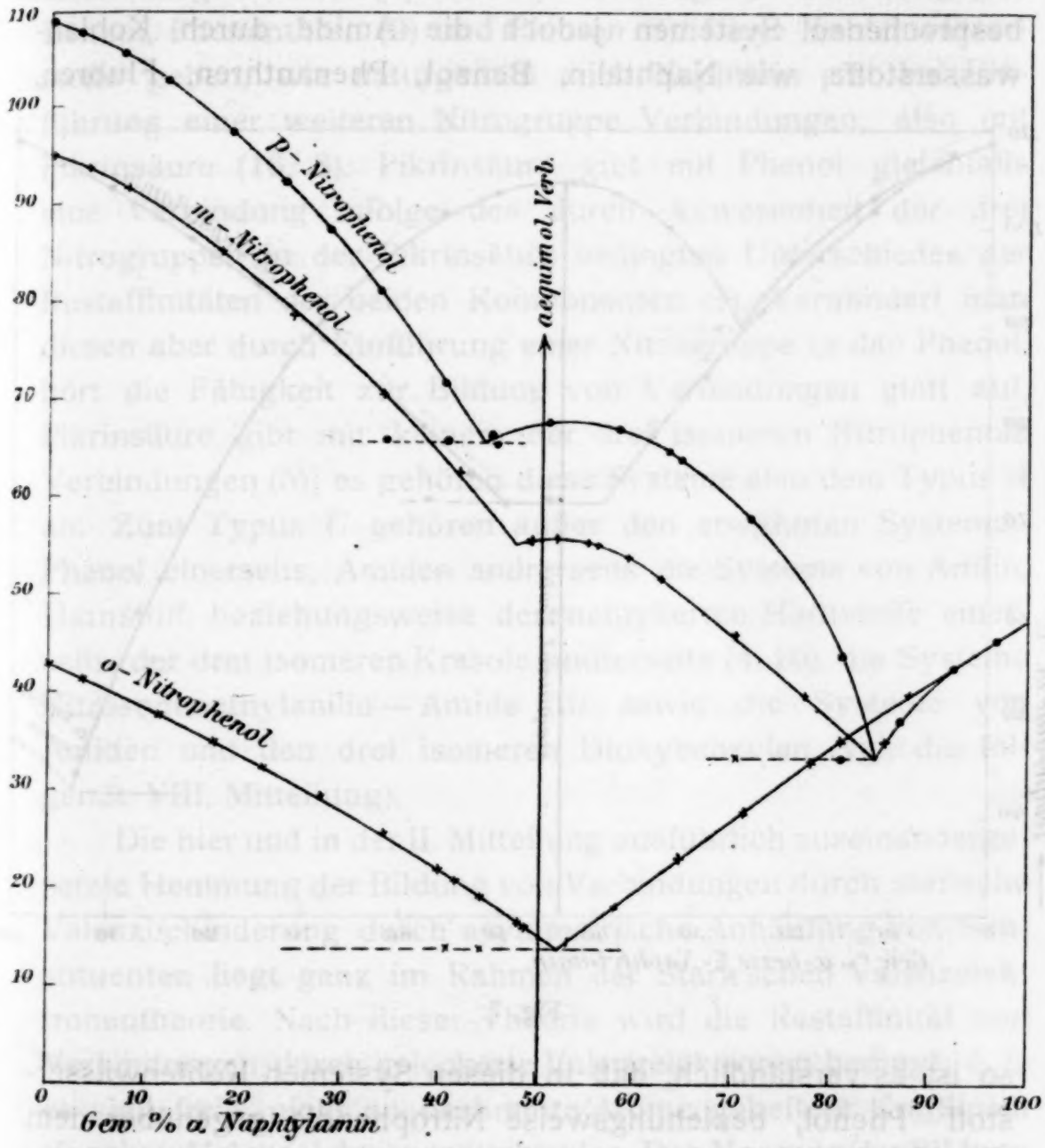


Fig. 6.

Andrerseits kann man aber im System Anilin—1, 2, 4-Dinitrophenol den Einfluß der sterischen Valenzbehinderung durch Einführung der Acetylgruppe in das Anilin beobachten, indem 1, 2, 4-Dinitrophenol mit Acetanilid keine Verbindung mehr liefert (12). Wenn man andrerseits in den Systemen

Anilin — Dinitrobenzole in den drei isomeren Dinitrobenzolen je eine Nitrogruppe durch die mit verhältnismäßig geringen Restaffinitäten ausgestattete Chlorgruppe ersetzt, hört die Fähigkeit zur Bildung von Verbindungen auf, indem die drei isomeren Chlornitrobenzole nicht befähigt sind, Verbindungen mit Anilin in festem Zustande zu liefern (10 und 5). Ersetzt man in den besprochenen Systemen jedoch die Amide durch Kohlenwasserstoffe, wie Naphtalin, Benzol, Phenanthren, Fluoren,

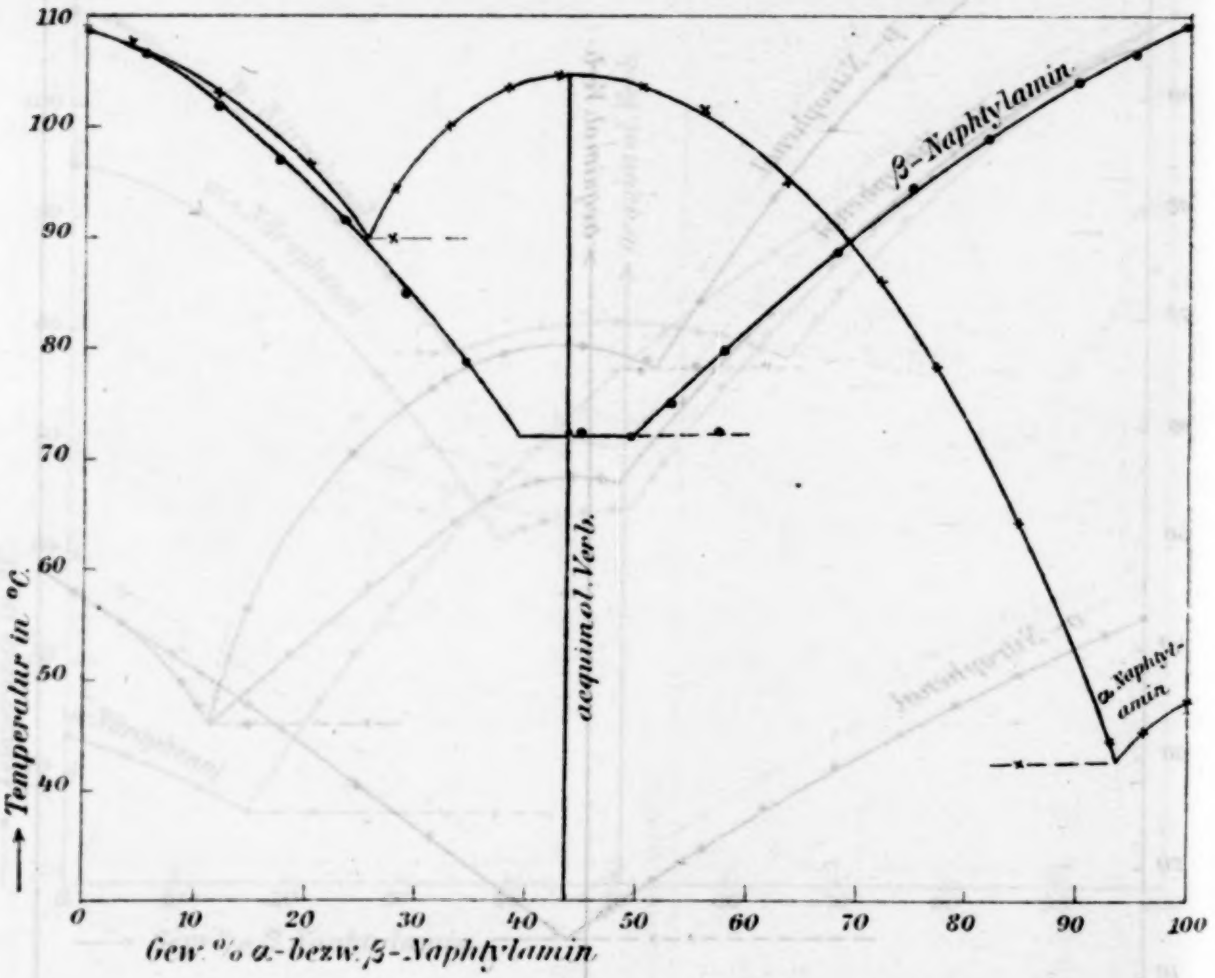


Fig. 7.

so ist es verständlich, daß in diesen Systemen Kohlenwasserstoff—Phenol, beziehungsweise Nitrophenole gegenüber dem System Anilin—Phenol, beziehungsweise Nitrophenole der Unterschied der Restaffinitäten erheblich vermindert erscheint. Ein Unterschied zwischen den erstgenannten Systemen untereinander liegt jedenfalls darin, daß, wie aus der obigen Ausführung ersichtlich, Naphtalin gegenüber den übrigen drei Kohlenwasserstoffen die kräftigen Restaffinitäten zur Bildung von Verbindungen zu besitzen scheint.

Im Sinne dieser Darlegungen geben denn auch die genannten vier Kohlenwasserstoffe weder mit Phenol (15, 17) noch mit den Mononitrophenolen (2) Verbindungen. Diese Systeme gehören also dem Typus *A* an.

Mit Dinitrophenol gibt nur das mit kräftigen Restaffinitäten ausgestattete Naphtalin Verbindungen, nicht hingegen Benzol, Phenanthren (9) und Fluoren (8). Diese Kohlenwasserstoffe geben, wie naturgemäß auch Naphtalin erst bei Einführung einer weiteren Nitrogruppe Verbindungen, also mit Pikrinsäure (16, 8). Pikrinsäure gibt mit Phenol gleichfalls eine Verbindung infolge des durch Anwesenheit der drei Nitrogruppen in der Pikrinsäure bedingten Unterschiedes der Restaffinitäten der beiden Komponenten (1). Vermindert man diesen aber durch Einführung einer Nitrogruppe in das Phenol, hört die Fähigkeit zur Bildung von Verbindungen glatt auf. Pikrinsäure gibt mit keinem der drei isomeren Nitrophenole Verbindungen (5); es gehören diese Systeme also dem Typus *A* an. Zum Typus *C* gehören außer den erwähnten Systemen Phenol einerseits, Amiden andrerseits die Systeme von Anilin, Harnstoff, beziehungsweise der methylierten Harnstoffe einerseits, der drei isomeren Kresole andrerseits (4, 10), die Systeme Nitrosodimethylanilin — Amide (3) sowie die Systeme von Amiden und den drei isomeren Dioxybenzolen (vgl. die folgende VIII. Mitteilung).

Die hier und in der II. Mitteilung ausführlich auseinandergesetzte Hemmung der Bildung von Verbindungen durch sterische Valenzbehinderung durch asymmetrische Anhäufung von Substituenten liegt ganz im Rahmen der Stark'schen Valenzelektronentheorie. Nach dieser Theorie wird die Restaffinität von Verbindungen durch gelockerte Valenzelektronen bedingt, d. h. es sind freie, nicht an bestimmte Atome geheftete Kraftlinien einzelner Valenzelektronen vorhanden. Den Vorgang der Bildung von Verbindungen zweier Stoffe mit Restaffinitäten, also gelockerten Valenzelektronen, dürfen wir uns nun so vorstellen, daß die freien Kraftlinien der Valenzelektronen der einen Komponente sich mehr oder minder vollständig an die Atome der anderen heften und umgekehrt. Es ist nun ganz klar, daß diesem Vorgang Anhäufung von Substituenten um so mehr

entgegenwirkt, je asymmetrischer diese Anhäufung erfolgt, da die Wahrscheinlichkeit um so größer wird, daß die angehäuften Gruppen die Wege der Kraftlinien sperren. Mit steigender Symmetrie wird nun andrerseits die Lücke zwischen diesen angehäuften Gruppen im Molekül immer gleichmäßiger verteilt und bieten den gegenseitigen Kraftlinien der Valenzelektronen der beiden Komponenten eine immer freiere und gleichmäßigere Bahn ihres Angriffes.

Gegen diese Darlegungen könnte nun der Einwand gemacht werden, daß diese Gesetzmäßigkeiten nicht allein durch die verschiedenartige Affinitätswirkung allein bedingt zu sein braucht, sondern daß die hohe Löslichkeit der betreffenden Verbindungen in einzelnen Fällen ihre Existenzgebiete vermindert oder gar zum Verschwinden bringt. Auch hier läßt sich aber annehmen, daß zwischen der hohen Löslichkeit solcher Verbindungen und der Affinität ihrer Komponenten ein Zusammenhang besteht.

In den Fällen, in denen in den Zustandsdiagrammen den Verbindungen besondere Äste der Löslichkeitskurven zukommen, in welchen noch der Schmelzpunkt der betreffenden Verbindung liegt, kann man sich vom Einfluß der Löslichkeitsunterschiede solcher Verbindungen frei machen durch Bestimmung des Dissoziationsgrades dieser Verbindungen im Schmelzfluß. Dieser gibt uns ein direktes Maß für die Affinität der beiden Komponenten der Verbindung.

Hierüber wollen wir in einer der nächsten Mitteilungen (siehe IX. Mitt.) Bericht erstatten.

Experimenteller Teil.

Die Methode der Aufnahme der Zustandsdiagramme war die bekannte, in den früheren Mitteilungen genugsam beschriebene.

Die Punkte primärer Krystallisation, die Gleichgewichtstemperaturen fest-flüssig, wurden teils durch Beobachtung des Temperaturpunktes des Auftretens und Verschwindens der ersten Krystalle, teils auf Grund der ersten Halt-, beziehungsweise Knickpunkte von Zeitabkühlungskurven erschlossen. Letztere Methode wurde vornehmlich dann allein angewendet,

wenn die Undurchsichtigkeit der Schmelze die Anwendung der ersteren, rascher zum Ziele führenden Methode unmöglich machte. Die Temperaturpunkte sekundärer, eutektischer Krystallisation, beziehungsweise von Umwandlungserscheinungen wurden aus den Schnittpunkten der Kurven primärer Krystallisation ermittelt und in den allermeisten Fällen in vorzüglicher Übereinstimmung mit den Werten gefunden, die den sekundären eutektischen Haltpunkten, beziehungsweise Haltpunkten von Umwandlungserscheinungen der Zeitabkühlungskurven einzelner ausgewählter Mischungen entsprachen. Wir lassen nun die tabellarische Wiedergabe der Versuchsergebnisse, deren graphische Darstellung bereits in den Figuren 1 bis 7 des theoretischen Teiles vorliegender Mitteilung wiedergegeben wurde, folgen.

1. Systeme von β-, beziehungsweise α-Naphtylamin mit den drei isomeren Dinitrobenzolen.

Wie aus dem in Tabelle I bis III wiedergegebenen und in Fig. 1 graphisch dargestellten Versuchsmaterial ersichtlich ist, gibt β-Naphtylamin mit *o*-Dinitrobenzol keine Verbindung. In diesem System liegt ein einfaches Eutektikum bei 49 % β-Naphtylamin und 73·5° vor. Mit *m*- und *p*-Dinitrobenzol liefert β-Naphtylamin Verbindungen, denen besondere Äste des Zustandsdiagramms zukommen, die zwischen 36 und 46, beziehungsweise zwischen 56 und 67 Gewichtsprozenten β-Naphtylamin liegen.

Die Verbindung *m*-Dinitrobenzol-β-Naphtylamin ist zweifelsohne eine äquimolekulare. Eine solche entspricht einem Gehalt von 46 % Naphtylamin. Beim Schmelzpunkt dieser Verbindung 53·3° setzt die Löslichkeitskurve dieser Verbindung ein und verläuft bis zum Eutektikum mit *m*-Dinitrobenzol bei zirka 36 % β-Naphtylamin und 51·8°.

Die Verbindung *p*-Dinitrobenzol-β-Naphtylamin weist einen Umwandlungspunkt bei 91° und 56 % β-Naphtylamin auf, dessen Existenz sich auch aus Haltpunkten bei dieser Temperatur in β-naphtylärmeren Mischungen zu erkennen gibt. Auch diese Verbindung, die mit β-Naphtylamin bei 88° ein Eutektikum mit 67 % β-Naphtylamin liefert, ist gleichfalls

äquimolekular, indem der nächst naphtylaminreicheren Verbindung einfacher Zusammensetzung ein Gehalt von 63% β-Naphtylamin entspricht, eine Konzentration, die bereits am absteigenden Ast der Schmelzlinie der Verbindung liegt.

Von den Systemen von α-Naphtylamin mit den drei isomeren Dinitrobenzolen (siehe Tabelle IV bis VI und Fig. 2) liegt wieder im System mit *o*-Dinitrobenzol keine Verbindung, sondern nur ein einfaches Eutektikum bei 74% α-Naphtylamin und 30·2° vor.

Im System *m*-Dinitrobenzol—α-Naphtylamin liegt eine äquimolare Verbindung (entsprechend 46 Gewichtsprozenten α-Naphtylamin) mit homogenem maximalen Schmelzpunkte von 63·8° vor. Das Existenzbereich dieser Verbindungen erstreckt sich vom Eutektikum mit *m*-Dinitrobenzol bei 31% α-Naphtylamin und 56·9° bis zum Eutektikum mit α-Naphtylamin bei 80% α-Naphtylamin und 33°.

Im System *p*-Dinitrobenzol—β-Naphtylamin kennzeichnet sich das Vorliegen einer Verbindung durch einen allerdings schwach ausgeprägten, aber deutlich erkennbaren Haltpunkt bei 64 Gewichtsprozenten α-Naphtylamin und 81·8°. In Analogie mit β-Naphtylamin dürfen wir auf die Existenz einer äquimolaren Verbindung schließen, wenngleich es unwahrscheinlich, nicht aber ausgeschlossen erscheint, daß hier eventuell eine Verbindung aus 1 Molekül *p*-Dinitrobenzol und 2 Molekülen α-Naphtylamin vorliegen könnte. Infolge der kurzen Dauer der Haltpunkte der Umwandlungserscheinung bei 81·8° konnte eine Entscheidung über diese Frage durch Vergleichung dieser Haltpunkte bei den verschiedenen Mischungen nicht durchgeführt werden. Das Eutektikum dieser Verbindung mit α-Naphtylamin liegt bei 40° und entspricht einer Konzentration der Mischung von 87 bis 88 Gewichtsprozenten α-Naphtylamin.

Vergleicht man die Existenzbereiche und den dem Dissoziationsgrad der betreffenden Verbindung im Schmelzfluß symbath gehenden Grad der Abflachung der Schmelzlinien der Verbindungen in den Systemen mit α-Naphtylamin einerseits, mit β-Naphtylamin andrerseits, so sieht man deutlich, daß im ersteren Falle die Existenzbereiche größer und der Grad der Abflachung des Maximums der Schmelzlinien kleiner ist als in letzterem Falle.

Tabelle I.

System β-Naphtylamin—*o*-Dinitrobenzol.

Menge *o*-Dinitrobenzol: 6·010 *g*				Menge β-Naphtylamin: 5·280 *g*			
Zusatz von β-Naphtylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente β-Naphtylamin	Gleichgewichts-temperatur fest-flüssig	Zusatz von *o*-Dinitrobenzol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente β-Naphtylamin	Gleichgewichts-temperatur fest-flüssig
0·000	6·010	0·0	115·0	0·000	5·280	100·0	109·0
0·590	6·600	9·7	109·5	0·390	5·670	93·2	105·0
1·865	7·875	23·7	99·0	0·885	6·165	85·6	101·0
2·885	8·895	32·4	91·0	1·790	7·070	74·7	94·0
4·175	10·185	41·0	82·0	2·595	7·975	66·2	88·0
5·915	11·925	49·6	74·5[1]	3·560	8·840	59·8	83·5
7·225	13·235	54·6	77·5[2]	4·915	10·195	51·8	76·0[1]
				7·000	12·280	43·0	80·0
[1] Sekund. eutekt. Haltp. bei 73·3°				[1] Sekund. eutekt. Haltp. bei 73·3°			
[2] » » » » 73·5°							

Tabelle II.

System β-Naphtylamin—*m*-Dinitrobenzol.

Menge β-Naphtylamin: 6·34 *g*				Menge *m*-Dinitrobenzol: 4·90 *g*			
Zusatz von *m*-Dinitro-benzol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente β-Naphtylamin	Gleichgewichts-temperatur fest-flüssig	Zusatz von β-Naphtylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente β-Naphtylamin	Gleichgewichts-temperatur fest-flüssig
0·00	6·34	100·0	109·0	0·00	4·90	0·0	90·0
0·36	6·70	94·6	105·5	0·30	5·20	5·8	85·0
0·99	7·33	86·4	101·5	0·54	5·44	9·9	82·5
1·69	8·03	78·9	97·0	0·94	5·84	16·1	75·0
2·65	8·99	70·5	91·0	1·66	6·56	25·3	67·0
2·97	10·31	61·5	82·0	2·51	7·41	33·9	55·0
4·84	11·18	56·7	75·0	3·54	8·44	42·0	53·0
5·76	12·10	52·4	69·5	4·69	9·59	48·9	63·5
8·05	14·39	44·1	53·2	5·70	10·60	51·9	72·5
9·27	15·61	40·6	52·6	6·86	11·76	58·2	77·0
9·62	15·96	39·7	52·2	7·81	12·71	61·4	81·5
10·88	17·22	36·8	52·0				
11·22	17·56	36·1	51·8				
13·94	20·28	31·3	57·5				

Tabelle III.

System β-Naphtylamin—*p*-Dinitrobenzol.

Menge β-Naphtylamin: 6·09 *g*				Menge *p*-Dinitrobenzol: 6·05 *g*			
Zusatz von β-Dinitrobenzol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente β-Naphtylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Zusatz von β-Naphtylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente β-Naphtylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·00	6·09	100·0	109·0	0·00	6·05	0·0	169·5
0·43	6·52	93·4	105·3	0·65	6·70	9·6	161·0
0·79	6·88	88·5	102·3	1·23	7·28	16·9	155·0
1·37	7·46	81·6	98·0	1·91	7·96	24·0	149·0
2·15	8·24	73·9	92·5	2·70	8·75	30·8	142·5
2·91	9·00	67·7	88·0[1]	3·41	9·46	36·1	136·5
3·80	9·89	61·6	91·0[2]	4·45	10·50	42·4	128·0
5·09	11·18	54·4	104·0[3]	5·56	11·61	47·9	120·5
6·20	12·29	49·6	118·0[4]	6·89	12·94	53·2	111·0
				8·68	14·73	58·9	91·2[1]
				12·26	18·31	67·0	88·0[2]

[1] Sekund. eutekt. Haltp. bei 87·7°
[2] Haltp. prim. Krystallisation.
[3] Sekund. eutekt. Haltp. bei 91·0°
[4] » » » » 90·5°

[1] Haltp. prim. Krystallisation.
[2] Haltp. primär erfolgender eutekt. Krystallisation.

Tabelle IV.

System α-Naphtylamin—*o*-Dinitrobenzol.

Menge α-Naphtylamin: 5·66 *g*				Menge *o*-Dinitrobenzol: 6·64 *g*			
Zusatz von *o*-Dinitrobenzol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente α-Naphtylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Zusatz von α-Naphtylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente α-Naphtylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·00	5·66	100·0	48·0	0·000	6·640	0·0	115·0
0·41	6·07	93·4	43·8	1·205	7·845	15·4	105·0
0·70	6·36	89·0	41·0	2·595	9·235	28·1	94·5
1·13	6·79	83·5	37·5	4·770	11·410	41·8	81·0
1·68	7·34	77·3	32·0	6·525	13·165	49·6	71·1[1]
2·25	7·91	71·5	35·2[1]				
3·04	8·70	65·0	46·5				
3·82	9·48	59·8	54·5				
4·81	10·47	54·1	65·0				
5·80	11·46	49·5	71·0				

[1] Sekund. eutekt. Haltp. bei 30·2°

[1] Sekund. eutekt. Haltp. bei 30·2°

Tabelle V.

System α-Naphtylamin — *m*-Dinitrobenzol.

Menge *m*-Dinitrobenzol: 8·84 *g*				Menge α-Naphtylamin: 6·58 *g*			
Zusatz von α-Naphtylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente α-Naphtylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Zusatz von *m*-Dinitrobenzol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente α-Naphtylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·00	8·84	0·0	90·0	0·00	6·58	100·0	48·0
0·49	9·33	5·3	85·0	0·34	6·92	95·2	45·0
1·20	10·04	12·0	79·0	0·89	7·47	88·1	40·5
1·89	10·73	17·6	74·0	1·49	8·07	81·5	34·5
2·82	11·66	24·2	68·0	2·17	8·75	75·2	39·0[1]
3·54	12·38	28·6	61·5	3·06	9·64	68·2	50·0
4·32	13·16	33·1	59·5[1]	3·82	10·40	63·3	55·0
5·41	14·25	38·0	62·5	4·83	11·41	57·6	60·5
7·71	16·55	46·6	63·8	5·63	12·21	54·3	62·5
10·17	19·01	53·5	63·6	6·82	13·40	49·1	63·6

[1] Sekund. eutekt. Haltp. bei 56·9°

[1] Sekund. eutekt. Haltp. bei 33 °

Tabelle VI.

System α-Naphtylamin — *p*-Dinitrobenzol.

Menge *p*-Dinitrobenzol: 6·25 *g*				Menge α-Naphtylamin: 5·76 *g*			
Zusatz von α-Naphtylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente α-Naphtylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Zusatz von *p*-Dinitrobenzol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente α-Naphtylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·00	6·25	0·0	169·5	0·00	5·76	100·0	48·0
0·60	6·86	8·8	162 ca.	0·09	5·85	98·5	47·2
1·47	7·73	19·0	152 ca.	0·20	5·96	96·7	46·8
2·93	9·19	31·7	139·0	0·54	6·30	91·5	43·0
4·27	10·53	41·5	127·0	1·04	6·80	84·8	46·0
5·72	11·98	47·7	118·0	1·68	7·44	77·5	64·0
7·89	14·15	55·7	102·0[1]	2·31	8·07	71·4	75·5
				3·49	9·25	62·3	88·0[1]
				4·07	9·83	59·2	90 ca.
				5·10	10·86	53·1	? [1]
				6·16	11·92	48·3	117 [1]

[1] Schwach ausgesprochener sekund. Haltp. bei 81·8°

[1] Schwach ausgesprochener sekund. Haltp. bei 81·8°

Wir sind daher mindestens in qualitativer Richtung zum Schluß berechtigt, daß die Verbindungen mit α-Naphtylamin unter größerer Affinitätswirkung gebildet werden als die mit β-Naphtylamin.

Dieser Schluß findet seine Bestätigung beim Vergleich der Zustandsdiagramme der

2. Systeme 1, 2, 4-Dinitrotoluol mit α- und β-Naphtylamin.

Wie aus dem in den Tabellen VII und VIII wiedergegebenen und in Fig. 3 dargestellten Versuchsmaterial ersichtlich ist, gibt β-Naphtylamin mit 1, 2, 4-Dinitrobenzol — wenigstens primär — keine Verbindung, indem in diesem System nur ein einfaches Eutektikum bei 34 Gewichtsprozenten β-Naphtylamin und 42° vorliegt.

Tabelle VII.

System β-Naphtylamin—1, 2, 4-Dinitrotoluol.

Menge β-Naphtylamin: 5·14 *g*				Menge 1, 2, 4-Dinitrotoluol: 7·08 *g*			
Zusatz von 1, 2, 4-Dinitrotoluol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente β-Naphtylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Zusatz von β-Naphtylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente β-Naphtylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·00	5·14	100·0	109·0	0·00	7·08	0·0	69·5
0·49	5·63	91·2	105·0	0·55	7·63	7·2	65·0
1·36	6·50	74·0	94·0	1·05	8·13	12·9	61·0
2·56	7·70	66·8	87·5	1·67	8·75	19·1	56·0
4·08	9·22	55·8	76·5	2·42	9·50	25·5	51·0[1]
5·59	10·73	47·9	67·0	3·13	10·21	30·6	45·5[2]
7·33	12·47	41·2	55·5	4·22	11·30	37·3	47·5[3]
7·95	13·09	39·3	52·5	5·29	12·37	42·8	57·0[4]
8·81	13·95	36·9	47·0				
9·30	14·44	35·6	44·5				
9·75	14·89	34·5	42·5				

[1] Sekund. eutekt. Haltp. bei 42·1°
[2] » » » » 42·0
[3] » » » » 42·0
[4] » » » » 41·8

Tabelle VIII.

System α-Naphtylamin—1, 2, 4-Dinitrotoluol.

Menge 1, 2, 4-Dinitrotoluol: 8·26 *g*				Menge α-Naphtylamin: 9·60 *g*			
Zusatz von β-Naphtylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente α-Naphtylamin	Gleichgewichts-temperatur fest-flüssig	Zusatz von 1, 2, 4-Dinitrotoluol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente α-Naphtylamin	Gleichgewichts-temperatur fest-flüssig
0·00	8·26	0·0	69·5	0·00	9·60	100·0	48·0
0·33	8·59	3·8	67·0	0·81	10·41	92·2	43·5
0·96	9·22	10·4	62·8	2·39	11·99	80·1	35·0
1·54	9·80	15·7	59·0	4·23	13·83	69·4	45·0
2·48	10·74	23·1	53·0	5·35	14·95	64·2	51·0
3·35	11·61	28·7	57·0	6·62	16·22	59·2	55·0
4·16	12·42	33·5	60·0	7·55	17·15	56·0	58·0
5·61	13·87	40·4	61·5	8·49	18·09	53·1	59·2
6·97	15·23	45·8	62·0	9·87	19·47	49·3	61·3
8·48	16·74	50·6	60·4	11·32	20·92	45·9	61·9
11·17	19·43	57·5	56·5	12·51	22·11	43·4	62·0

Im System 1, 2, 4-Dinitrotoluol-α-Naphtylamin hingegen liegt eine äquimolekulare Verbindung (entsprechend 44 Gewichtsprozenten α-Naphtylamin) vom homogenen maximalen Schmelzpunkt 62° vor. Die ihr entsprechende Schmelzlinie verläuft vom Eutektikum mit 1, 2, 4-Dinitrotoluol bei 23 Gewichtsprozenten α-Naphtylamin und 53° zum Eutektikum mit α-Naphtylamin bei 78 Gewichtsprozenten α-Naphtylamin und 34°.

3. Die Systeme *s*-Trinitrobenzol- und β-, beziehungsweise α-Naphtylamin.

Im System β-Naphtylamin—*s*-Trinitrobenzol liegt (cf. Tabelle IX und Fig. 4) eine äquimolekulare Verbindung (entsprechend zirka 40 Gewichtsprozenten β-Naphtylamin vom homogenen maximalen Schmelzpunkt von 161° vor. Die Schmelzlinie der Verbindung verläuft vom Eutektikum mit

s-Trinitrobenzol bei 9 Gewichtsprozenten β-Naphtylamin und 108° zum Eutektikum mit β-Naphtylamin bei 98° und einer Konzentration von 82 Gewichtsprozenten β-Naphtylamin. Einerseits ist das Existenzbereich der Verbindung sehr groß, andrerseits der Grad der Abflachung des Maximums der Schmelzlinie der Verbindung relativ gering. Beide Umstände deuten auf einen relativ großen Unterschied der Restaffinitäten beider Komponenten, die zur Bildung der Verbindung geführt haben, hin. Im System α-Naphtylamin—*s*-Trinitrobenzol konnten wir nur den naphtylaminreichsten Teil des Schmelzdiagramms realisieren (Tabelle X), einmal aus dem einleitend erwähnten Mangel an Nitroderivaten, *s*-Trinitrobenzol im besonderen, zum zweiten aber hatte es keinen Zweck, das Zustandsdiagramm weiter auszuarbeiten, indem hier bereits infolge weitergehender chemischer Reaktion zwischen den Komponenten mit steigender Temperatur in steigendem Maße »Verschmierung« eintrat, die gewonnenen Resultate im übrigen Teil des Diagramms mit steigendem Gehalt an *s*-Trinitrobenzol also immer weniger einwandfrei würden.

Zumal geht aus den Versuchen im genannten kleinen Konzentrationsbereich bereits unzweifelhaft das Resultat hervor, daß auch α-Naphtylamin und *s*-Trinitrobenzol eine Verbindung liefern, indem von einer Zusammensetzung der Mischung von etwa 2 Gewichtsprozenten *s*-Trinitrobenzol und 98 Gewichtsprozenten α-Naphtylamin und 47° (dem Eutektikum von α-Naphtylamin und einer Verbindung) der Ast einer Schmelzlinie steil ansteigt, weit über den Schmelzpunkt des reinen *s*-Trinitrobenzols.

Im weiteren darf auch hier geschlossen werden, daß das Existenzbereich der Verbindung von *s*-Trinitrobenzol mit α-Naphtylamin ein noch weit größeres sein muß als das der Verbindung von *s*-Trinitrobenzol mit β-Naphtylamin. Die höhere Affinität des α-Naphtylamins als des β-Naphtylamins zum *s*-Trinitrobenzol geht im übrigen aus dem bereits oben erwähnten Eintritt einer weitergehenden chemischen Reaktion in diesem System hervor, deren Eintreten in untergeordnetem Maße auch im System β-Naphtylamin—*s*-Trinitrobenzol beobachtet wurde.

Tabelle IX.

System β-Naphtylamin — *s*-Trinitrobenzol.

Menge *s*-Trinitrobenzol: 5·97 *g*				Menge β-Naphtylamin: 4·71 *g*			
Zusatz von β-Naphtylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente β-Naphtylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Zusatz von *s*-Trinitrobenzol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente β-Naphtylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·00	5·97	0·0	121·0	0·00	4·71	100·0	109·0
0·16	6·13	2·6	118·5	0·25	4·96	95·0	106·5
0·40	6·37	6·4	112·5	0·57	5·28	89·2	103·5
0·78	6·75	11·6	118·0[1]	1·30	6·01	78·4	105·5[1]
1·24	7·21	17·2	134·0	2·05	6·76	69·7	127·5
1·63	7·60	21·4	142·0	3·09	7·80	60·4	144·0
2·37	8·34	28·4	152·0	4·14	8·85	53·2	153·0
3·27	9·24	35·4	159·0	6·14	10·85	43·4	160·8
4·16	10·13	41·0	161·8				
5·45	11·42	47·7	158·5				
[1] Sekund. eutekt. Haltp. bei 108°				[1] Sekund. eutekt. Haltp. bei 98°			

Tabelle X.

System α-Naphtylamin — *s*-Trinitrobenzol.

Menge α-Naphtylamin: 5·60 *g*			
Zusatz von *s*-Trinitrobenzol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente α-Naphtylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·00	5·60	100·0	48·0
0·49	6·09	92·0	105·0
0·78	6·38	87·8	ca. 132·0
1·14	6·74	83·1	» 147·0
1·47	7·07	79·2	» 158·0
1·90	7·50	74·7	» 165·0

4. Die Systeme β-, beziehungsweise α-Naphtylamin mit den drei isomeren Nitrophenolen.

Die Versuchsresultate sind in den Tabellen XI bis XVI mitgeteilt und in den Figuren 5 und 6 graphisch dargestellt.

Tabelle XI.

System β-Naphtylamin—*o*-Nitrophenol.

Menge *o*-Nitrophenol: 7·57 *g*				Menge β-Naphtylamin: 5·10 *g*			
Zusatz von β-Naphtylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente β-Naphtylamin	Gleichgewichts-temperatur fest-flüssig	Zusatz von *o*-Nitrophenol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente β-Naphtylamin	Gleichgewichts-temperatur fest-flüssig
0·00	7·57	0·0	43·0	0·00	5·10	100	109
0·44	8·01	5·5	41·5	0·47	5·57	91·6	104·5
1·01	8·58	11·8	38·5	1·25	6·35	80·3	97·0
1·51	9·08	16·6	36·0	1·85	6·95	73·4	93·0
2·24	9·81	22·9	46·0[1]	2·81	7·91	64·5	87·5
3·07	10 64	28·9	55·0	4·24	9·34	54·6	80·0
3·78	11·35	33·3	57·0	5·47	10·57	48·3	75 0
4·97	12·54	39·7	66·0[2]	6·78	11·88	42·9	70·5
				8·06	13·16	38·8	66·5
				11·13	16·23	31·4	57·0
				14·83	19·82	26·0	51·0[1]
[1] Sekund. eutekt. Haltp. bei 35·9°				[1] Sekund. eutekt. Haltp. bei 35·9°			
[2] » » » » 35·8°							

β-Naphtylamin gibt mit *o*-Nitrophenol keine Verbindung und liegt in diesem System ein einfaches Eutektikum bei 35·9° und 16·5 Gewichtsprozenten β-Naphtylamin vor.

Mit *m*- und *o*-Nitrophenol gibt β-Naphtylamin je eine äquimolekulare Verbindung (entsprechend einem Gehalt von 50·7 Gewichtsprozenten β-Naphtylamin). Das Konzentrationsbereich der Verbindung *p*-Nitrophenol—β-Naphtylamin vom homogenen maximalen Schmelzpunkt 81·5° reicht vom Eutektikum der Verbindung mit *p*-Nitrophenol bei 35 Gewichtsprozenten β-Naphtylamin und 78° bis zum Eutektikum der

Verbindung mit β-Naphtylamin bei 65·5 Gewichtsprozenten β-Naphtylamin und 79°.

Kleiner ist das Existenzbereich der Verbindung *m*-Nitrophenol—β-Naphtylamin, das vom Eutektikum der Verbindung bei 39 Gewichtsprozenten β-Naphtylamin und 61° bis zum Schmelzpunkt der Verbindung von 63·5° reicht. In diesen mündet direkt die Schmelzlinie von β-Naphtylamin.

Tabelle XII.

System *m*-Nitrophenol—β-Naphtylamin.

Menge *m*-Nitrophenol: 6·05 *g*				*a)* Menge β-Naphtylamin: 5·86 *g*			
Zusatz von β-Naphtylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente β-Naphtylamin	Gleichgewichts-temperatur fest-flüssig	Zusatz von *m*-Nitrophenol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente β-Naphtylamin	Gleichgewichts-temperatur fest-flüssig
0·00	6·05	0·0	95·0	0·00	5·86	100·0	109·0
0·76	6·81	11·2	91·0	0·19	6·05	96·9	106·5
1·36	7·41	18·4	85·5				
2·39	8·44	28·3	75·5	*b)* Menge β-Naphtylamin: 6·07 *g*			
3·64	9·69	37·6	64·0				
4·17	10·22	40·8	62·0	0·68	6·75	89·9	103·5
5·35	11·40	46·9	63·5	1·05	7·12	85·3	99·5
6·91	12·96	53·4	67·0	1·67	7·74	78·4	93·8
				2·71	8·78	69·1	86·0
				4·12	10·19	59·6	75·0
				5·15	11·22	54·1	68·0
				6·78	12·85	47·3	63·2
				8·09	14·16	42·9	62·7

Auch α-Naphtylamin gibt mit *o*-Nitrophenol keine Verbindung, sondern nur ein einfaches Eutektikum bei 52 Gewichtsprozenten α-Naphtylamin und bei 14°, wohl aber mit *p*- und *m*-Nitrophenol je eine äquimolekulare Verbindung von homogenen maximalen Schmelzpunkten bei 68·2, beziehungsweise 56·3°. Das Konzentrationsbereich dieser Verbindungen reicht vom gleichliegenden Eutektikum der Verbindungen mit α-Naphtylamin bei 84 Gewichtsprozenten α-Naphtylamin und 33·5° bis

zum Eutektikum der *p*-Verbindung mit *p*-Nitrophenol bei 44 Gewichtsprozenten α-Naphtylamin und 66°, beziehungsweise bis zum Eutektikum der *m*-Verbindung mit *m*-Nitrophenol bei 48 Gewichtsprozenten α-Naphtylamin und 51°.

Tabelle XIII.

System β-Naphtylamin—*p*-Nitrophenol.

Menge β-Naphtylamin: 4·88 *g*				Menge *p*-Nitrophenol: 6·09 *g*			
Zusatz von *p*-Nitrophenol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente β-Naphtylamin	Gleichgewichts-temperatur fest-flüssig	Zusatz von β-Naphtylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente β-Naphtylamin	Gleichgewichts-temperatur fest-flüssig
0·00	4·88	100·0	109	0·00	6·09	0·0	109·0
0·20	5·08	96·0	106	0·28	6·37	4·4	108·0
0·42	5·30	92·1	102·5	0·73	6·82	10·7	103·5
0·89	5·77	84·6	98·0				
1·55	6·43	75·9	90·5				
2·33	7·21	67·7	81·5				
3·81	8·69	56·2	80·5				
Menge β-Naphtylamin: 3·50 *g*				Menge *p*-Nitrophenol: 6·30 *g*			
1·50	5·00	70·0	84·0	1·42	7·72	18·4	96·5
2·00	5·50	63·6	78·6	2·03	8·33	24·4	90·0
2·72	6·22	56·3	80·5	2·96	9·26	32·0	82·0
3·48	6·98	50·2	81·0				
4·68	8·18	42·8	80·6				
6·41	9·91	35·3	78·0				
8·64	12·14	28·8	85·5[1]				

[1] Sekund. eutekt. Haltp. bei 78°

Vergleicht man das Existenzbereich der Verbindungen des α-Naphtylamins und des β-Naphtylamins, so sieht man,

daß im ersteren Falle wieder das Existenzbereich der Verbindung größer ist als im zweiten Fall.

Tabelle XIV.

System α-Naphtylamin — *o*-Nitrophenol.

Menge α-Naphtylamin: 6·63 *g*				Menge *o*-Nitrophenol: 10·28 *g*			
Zusatz von *o*-Nitrophenol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente α-Naphtylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Zusatz von α-Naphtylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente α-Naphtylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·00	6·63	100·0	48·0	0·00	10·82	0·0	43·0
0·96	7·59	87·4	40·5	0·34	11·16	3·0	41·5
1·42	8·05	80·4	35·0	1·39	12·21	11·4	38·0
1·92	8·55	77·6	33·0	2·13	12·95	16·5	35·5
2·74	9·37	70·8	27·5	3·10	13·92	22·3	32·7
3·65	10·28	64·5	23·0	4·09	14·91	27·4	30·0
4·80	11·43	58·0	18·0	5·61	16·43	34·2	26·0
5·83	12·46	53·2	14·5	7·02	17·84	39·4	22·0
7·32	13·95	47·5	16·8	8·40	19·22	43·7	19·0
8·33	14·96	44·3	19·0[1]	10·06	20·88	48·2	16·0
				12·06	22·88	52·8	14·5[1]
				Menge *o*-Nitrophenol: 8·63 *g*			
				6·00	14·63	41·0	21·0[2]

[1] Sekund. eutekt. Haltp. bei 14·0°

[1] Die primär abgeschiedenen Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von 43 bis 44°.

[2] Sekund. eutekt. Haltp. bei zirka 13·8 bis 13·0°. Die primär abgeschiedenen Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von 45°.

Tabelle XV.

System α-Naphtylamin — *m*-Nitrophenol.

Menge *m*-Nitrophenol: 6·21 *g*				Menge α-Naphtylamin: 6·38 *g*			
Zusatz von α-Naphtylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente α-Naphtylamin	Gleichgewichts-temperatur fest-flüssig	Zusatz von *m*-Nitrophenol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente α-Naphtylamin	Gleichgewichts-temperatur fest-flüssig
0·000	6·210	0·0	95·0	0·000	6·38	100·0	48·0
0·210	6·420	3·3	94·5	0·370	6·75	94·5	44·0
0·495	6·705	7·3	92·0	1·090	7·47	85·4	35·5
1·255	7·465	16·8	86·0	1·895	8·275	77·2	40·0
2·030	8·240	24·6	79·2	2·720	9·10	70·1	46·5[1]
3·175	9·385	33·8	71·0	3·825	10·205	62·5	52·5
4·385	10·595	41·4	63·0	5·245	11·625	54·9	55·7
6·455	12·460	51·7	56·3	6·700	13·08	48·8	56·0
7·675	13·680	56·1	55·5				
8·705	14·710	56·2	54·5				

[1] Sekund. eutekt. Haltp. bei 33·5°

Tabelle XVI.

System α-Naphtylamin — *p*-Nitrophenol.

Menge α-Naphtylamin: 4·07 *g*				Menge *p*-Nitrophenol: 4·02 *g*			
Zusatz von *p*-Nitrophenol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente α-Naphtylamin	Gleichgewichts-temperatur fest-flüssig	Zusatz von α-Naphtylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente α-Naphtylamin	Gleichgewichts-temperatur fest-flüssig
0·00	4·07	100·0	48·0	0·00	4·02	0·0	109·0
0·15	4·22	96·4	46·0	0·15	4·17	2·8	108·5
0·33	4·40	92·5	43·0	0·31	4·33	7·2	106·0
0·64	4·71	86·4	37·3	0·52	4·54	11·5	103·5
0·96	5·03	80·9	45·0[1]	0·91	4·93	18·5	98·5
1·61	5·68	71·6	58·5	1·22	5·24	23·3	93·5
2·27	6·34	64·2	65·0	1·62	5·64	28·7	88·5
2·93	7·00	58·2	68·0	2·54	6·56	38·7	75·5
3·95	8·02	50·8	68·2	3·28	7·30	44·9	67·0
4·83	8·90	45·7	67·0[2]	4·05	8·07	50·2	68·2
6·15	10·22	39·8	72·5[3]	6·90	10·92	63·2	65·5
8·06	12·13	33·6	82·0				

[1] Sekund. eutekt. Haltp. bei 33·5°
[2] » » » » 65·9
[3] » » » » 65·8
[4] » » » » 66·0

Diese Verminderung der Existenzbereiche beim Übergang von α- zu β-Naphtylamin beobachtet man auch beim Vergleich.

5. der Systeme von 1, 2, 4-Dinitrotoluol mit α-, beziehungsweise β-Naphtylamin.

Wie aus den Tabellen XVII und XVIII und der graphischen Darstellung der Versuchsresultate in Fig. 7 hervorgeht, liefert sowohl α- als β-Naphtylamin mit 1, 2, 4-Dinitrotoluol je eine äquimolekulare Verbindung (entsprechend einem Gehalt von 43·7 Gewichtsprozenten Naphtylamin) vom homogenen maximalen Schmelzpunkt bei 104·5°, beziehungsweise 72·3°.

Tabelle XVII.

System α-Naphtylamin—1, 2, 4-Dinitrophenol.

Menge α-Naphtylamin: 6·00 *g*				Menge 1, 2, 4-Dinitrophenol: 4·25 *g*			
Zusatz von 1, 2, 4-Dinitrophenol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente α-Naphtylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Zusatz von α-Naphtylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente α-Naphtylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·00	6·00	100·0	48·0	0·00	4·25	0·0	109·0
0·26	6·26	95·9	45·0	0·19	4·44	4·3	108·0
0·47	6·47	92·8	44·0	0·58	4·83	12·0	103·5
1·03	7·03	85·4	64·0[1]	1·09	5·34	20·4	97·0
1·74	7·74	77·5	78·0	1·66	5·91	28·1	94·5[1]
2·29	8·29	72·4	86·0	2·07	6·32	32·7	100·0[2]
3·39	9·39	63·9	95·0	2·63	6·88	38·2	103·5
4·59	10·59	56·7	101·5	3·20	7·45	42·9	104·5
5·90	11·90	50·4	103·5				
8·08	14·08	42·6	104·5				

[1] Sekund. eutekt. Haltp. bei 42°

[1] Sekund. eutekt. Haltp. bei 89·7°
[2] » » » » 89·9

Das Existenzbereich der α-Verbindung reicht vom Eutektikum der Verbindung mit 1, 2, 4-Dinitrophenol bei 25 Gewichtsprozenten α-Naphtylamin und 90° bis zum Eutektikum

der Verbindung mit α-Naphtylamin bei 93·5 Gewichtsprozenten α-Naphtylamin und 42°, das der β-Verbindung vom Eutektikum der Verbindung mit Dinitrophenol bei 72° und 40 Gewichtsprozenten β-Naphtylamin bis zum Eutektikum der Verbindung mit β-Naphtylamin bei 72° und 50° Gewichtsprozenten β-Naphtylamin.

Tabelle XVIII.

System β-Naphtylamin—1, 2, 4-Dinitrophenol.

Menge β-Naphtylamin: 4·60 *g*				Menge 1, 2, 4-Dinitrophenol: 6·59 *g*			
Zusatz von Dinitrophenol	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente β-Naphtylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Zusatz von β-Naphtylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente β-Naphtylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·00	4·60	100·0	109·0	0·00	6·59	0·00	109
0·18	4·78	96·2	106·5	0·33	6·92	4·77	107
0·49	5·09	90·4	104·0	0·86	7·45	11·44	102
1·01	5·61	82·0	99·0	1·46	8·05	18·15	97·0
1·55	6·15	74·8	94·5	2·09	8·68	24·10	91·5
2·19	6·79	67·8	89·0	2·76	9·35	29·50	85·0
3·36	7·96	57·8	80·0[1]	3·49	10·08	34·60	79·0
				4·43	11·02	40·20	72·0
				5·45	12·04	45·30	72·3
				6·47	13·06	49·50	72·0[1]
				7·77	14·36	53·60	75·0

[1] Sekund. eutekt. Haltp. bei 72°

[1] Gleichzeitig Haltpunkt vollständiger Krystallisation

Es ist also das Existenzbereich der Verbindung des β-Naphtylamins bedeutend kleiner als das der Verbindung des α-Naphtylamins und gleichzeitig stärker abgeflacht, so daß im System β-Naphtylamin—1, 2, 4-Dinitrotoluol, die der Verbindung entsprechende Schmelzlinie nahezu eine die beiden Eutektika mit den Komponenten verbindende Horizontale darstellt.

Wir haben in diesem System also ein zweites lang gesuchtes Beispiel dieses von dem einen von uns am System Naphtalin—*m*-Dinitrobenzol zuerst aufgefundenen Falles realisiert, bei dem also infolge geringen Existenzbereiches und gleichzeitig hohen Dissoziationsgrades im Schmelzfluß das der Verbindung zukommende Stück des Schmelzdiagramms nahezu eine die beiden Eutektika verbindende Gerade wird.

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

VIII. Mitteilung

Von

Robert Kremann und Wilhelm Csanyi

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1916)

In der vorhergehenden VII. Mitteilung wurde ausgeführt, daß die Systeme der Dinitrobenzole, beziehungsweise der Nitrophenole einerseits mit Anilin, Naphtalin, α- und β-Naphtylamin andrerseits, einem Typus *B* angehören, bei dem die sterische Valenzbehinderung ins Gewicht fällt, so daß von den erstgenannten Stoffen die *o*-Isomeren mit den zweitgenannten Stoffen einfache Eutektika liefern, die *m*- und *p*-Isomeren Verbindungen.

Ersetzen wir in den drei isomeren Nitrophenolen nun die Nitrogruppe durch eine zweite Hydroxylgruppe, kommen wir also zu einer Reihe dreipaariger binärer Systeme, in denen die drei isomeren Dioxybenzole, die eine Komponente bilden. Nach den bisherigen Literaturangaben gehören die bisher untersuchten Systeme nur dem Typus *A* oder vornehmlich aber dem Typus *C* an, d. h., einem zweiten Stoff gegenüber geben entweder keines der drei isomeren Dioxybenzole (*A*) oder aber alle drei isomere Dioxybenzole ausnahmslos Verbindungen (*C*).

Letzteres ist der Fall bei den Systemen der drei isomeren Dioxybenzole mit Aceton[1] Anilin,[2] *p*-Toluidin[3] und α-Naphtyl-[3]

[1] Schmiedlin und Lang, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges., *43*, 2812 (1910).

[2] R. Kremann und O. Rodinis, Monatsh. f. Chem., *27*, 125 (1906).

[3] Philip und Smith, Journ. chem. soc., *87*, 1735 (1905).

amin. Im letzten Falle liegt insoferne ein Unterschied des Verhaltens der drei isomeren Dioxybenzole vor, als die *m*- und *p*-Verbindung, das Resorcin, beziehungsweise Hydrochinon, mit α-Naphtylamin äquimolekulare Verbindungen liefern, das *o*-Dioxybenzol, das Brenzkatechin, mit α-Naphtylamin hingegen eine Verbindung von 1 Molekül Brenzkatechin und 2 Molekülen α-Naphtylamin bildet. Die Systeme aus Naphtalin einerseits, den drei isomeren Dioxybenzolen andrerseits gehören dem Typus *A* an, indem keines der drei Isomeren mit Naphtalin eine Verbindung im festen Zustand liefert.[1] Bei diesen drei Systemen sind aber, wie seinerzeit ausgeführt, Verbindungen im flüssigen Zustand gewiß vorgebildet, was aus dem Verlauf der Schmelzlinien der drei isomeren Dioxybenzole mit einem in der Reihe *o-m-p* immer stärker ausgeprägten Inflexionspunkt zu schließen ist.

Aus den in der vorhergehenden VII. Mitteilung mitgeteilten Beobachtungen ist ersichtlich, daß in den dort besprochenen Fällen das β-Naphtylamin eine erheblich geringere Neigung zur Bildung von Verbindungen zeigt, als das α-Naphtylamin und bezüglich der dort besprochenen Fälle sich dem Verhalten des Anilins nähert.

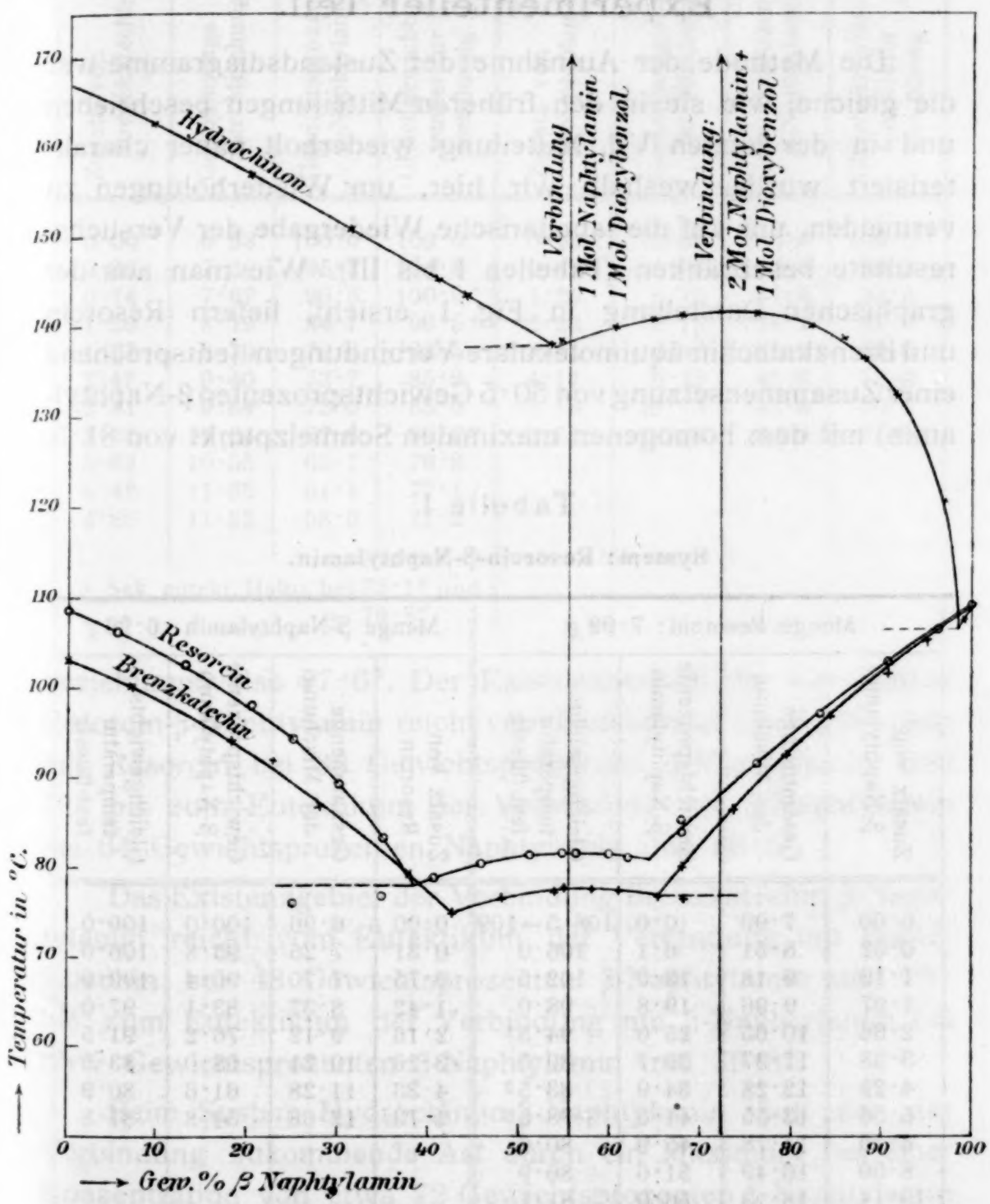
Es war nun von Interesse zu untersuchen, welche Stellung β-Naphtylamin den drei isomeren Dioxybenzolen gegenüber einnimmt; ob es sich mehr dem Verhalten des Naphtalins nähert — also dem Typus *A* zugehört — oder dem Verhalten des Anilins, beziehungsweise des α-Naphtylamins — Typus *C* — oder aber, ob es den bei Dioxybenzolen bisher nicht aufgefundenen Typus *B* aufweist.

Die im folgenden mitgeteilten experimentellen Untersuchungen haben ergeben, daß auch die Systeme β-Naphtylamin-Dioxybenzole dem Typus *C* angehören, indem alle drei Isomere mit β-Naphtylamin Verbindungen liefern. Insofern beanspruchen aber die Versuchsergebnisse ein allgemeineres Interesse, als auch hier wieder, wie in den in der VII. Mitteilung beschriebenen Fällen das β-Naphtylamin in seinem Verhalten

---

[1] R. Kremann und E. Janetzky, V. Mitt. d. Serie, Monath. f. Chem., *33*, 1055 (1912).

den drei isomeren Dioxybenzolen gegenüber mehr dem Anilin näher steht, indem *o*- und *m*-Dioxybenzol äquimolekulare Verbindungen mit β-Naphtylamin liefern, das *p*-Isomere, das Hydrochinon aber eine Verbindung aus 1 Molekül Dioxybenzol und 2 Molekülen Amin (β-Naphtylamin) bildet. Mit Anilin gibt



das *o*-isomere, Brenzkatechin, eine äquimolekulare, das *p*-isomere, Hydrochinon, aber eine Verbindung von 1 Molekül Dioxybenzol und 2 Molekülen Amin.

Beim α-Naphtylamin sind es jedoch, wie oben erwähnt, das Resorcin (*m*-Verbindung) und Hydrochinon (*p*-Verbindung),

die äquimolekulare Verbindungen mit α-Naphtylamin liefern, während die *o*-Verbindung, das Brenzkatechin, eine Verbindung liefert, in der auf 1 Molekül Dioxybenzol 2 Moleküle Amin (α-Naphtylamin) kommen.

Experimenteller Teil.

Die Methode der Aufnahme der Zustandsdiagramme war die gleiche, wie sie in den früheren Mitteilungen beschrieben und in der letzten VII. Mitteilung wiederholt näher charakterisiert wurde, weshalb wir hier, um Wiederholungen zu vermeiden, uns auf die tabellarische Wiedergabe der Versuchsresultate beschränken (Tabellen I bis III). Wie man aus der graphischen Darstellung in Fig. 1 ersieht, liefern Resorcin und Brenzkatechin äquimolekulare Verbindungen (entsprechend einer Zusammensetzung von 50·5 Gewichtsprozenten β-Naphtylamin) mit dem homogenen maximalen Schmelzpunkt von 81·3.

Tabelle I.

System: Resorcin-β-Naphtylamin.

Menge Resorcin: 7·99 *g*.				Menge β-Naphtylamin: 6·96 *g*			
Zusatz von β-Naphtylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente β-Naphtylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig	Zusatz von Resorcin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente β-Naphtylamin	Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig
0·00	7·99	0·0	108·5—109	0·00	6·96	100·0	109·0
0·52	8·51	6·1	106·0	0·31	7·26	95·8	106·0
1·19	9·18	13·0	102·5	0·75	7·70	90·4	103·0
1·97	9·96	19·8	98·0	1·42	8·37	83·1	97·0
2·66	10·65	25·0	94·5[1]	2·16	9·12	76·2	91·5
3·38	11·37	29·7	89·5	3·26	10·21	68·0	83·5
4·29	12·28	34·9	83·5[2]	4·33	11·28	61·6	80·9
5·56	13·55	41·0	78·5[3]	5·73	12·68	54·8	81·3
6·79	14·78	45·9	80·0				
8·50	16·49	51·6	80·9				
10·14	18·13	56·0	81·1				
11·93	19·92	60·0	81·0				

[1] Sekund. eutekt. Haltp. bei 76°.
[2] » » » » 77°.
[3] » » » » 78·5°.

Tabelle II.

System: Brenzkatechin-β-Naphtylamin.

Menge β-Naphtylamin: 6·93 *g*				Menge Brenzkatechin: 5·55 *g*.			
Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente β-Naphtylamin	Gleichgewichts-temperatur fest-flüssig	Zusatz von β-Naphtylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente β-Naphtylamin	Gleichgewichts-temperatur fest-flüssig
0·00	6·93	100·0	109·0	0·00	5·55	0·0	103·0
0·36	7·29	95·2	104·8	0·42	5·97	7·0	99·8
0·74	7·67	90·5	100·9	1·20	6·75	17·8	94·2
1·26	8·19	84·7	96·5	2·23	7·78	28·7	87·0
1·77	8·70	79·6	92·5	3·41	8·96	38·0	79·5
2·47	9·40	73·7	85·8	4·17	9·72	42·9	75·0
2·71	9·64	72·0	83·5	5 18	10·73	48·4	76·4
3·31	10·24	67·6	80·0[1]	6·71	12·26	54·9	77·6
3·62	10·55	65·7	76·8				
4·42	11·35	61·1	77·1				
4·80	11·82	58·6	77·2				

[1] Sek. eutekt. Haltp. bei 75·1° und » » » » 76·8°.

beziehungsweise 77·6°. Der Existenzbereich der Verbindung Resorcin-β-Naphtylamin reicht vom Eutektikum der Verbindung mit Resorcin bei 38 Gewichtsprozenten β-Naphtylamin und 78° bis zum Eutektikum der Verbindung mit β-Naphtylamin bei 64 Gewichtsprozenten Naphtylamin und 80·5°.

Das Existenzgebiet der Verbindung Brenzkatechin-β-Naphtylamin reicht vom Eutektikum der Verbindung mit Brenzkatechin bei 43 Gewichtsprozenten β-Naphtylamin und 75° bis zum Eutektikum der Verbindung mit β-Naphtylamin bei 65·7 Gewichtsprozenten β-Naphtylamin und 76·8°.

Beim System Hydrochinon-β-Naphtylamin läuft der der Verbindung zukommende Ast durch ein Maximum bei einer Konzentration von etwa 72 Gewichtsprozenten β-Naphtylamin und einer Temperatur von rund 141·7°.

Nachdem einer Verbindung von 1 Molekül Hydrochinon und 2 Molekülen β-Naphtylamin ein Gehalt von 72·3 Gewichtsprozenten β-Naphtylamin entspricht, müssen wir annehmen,

Tabelle III.

System: Hydrochinon-β-Naphtylamin.

a) Menge β-Naphtylamin: 5·99 *g.*				Menge Hydrochinon: 6·00 *g.*			
Zusatz von Hydrochinon	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente β Naphtylamin	Gleichgewichts-temperatur fest-flüssig	Zusatz von β-Naphtylamin	Gesamtmenge der Mischung	Gewichtsprozente β-Naphtylamin	Gleichgewichts-temperatur fest-flüssig
0·00	5·99	100·0	109·0	0·00	6·00	0·0	168·0
0·54	6·53	91·6	132·5[1]	0·60	6·60	9·1	162·5
0·82	6·81	87·8	136·5	1·51	7·51	20·0	157·2
1·29	7·28	82·2	140·0	2·71	8·71	31·2	151·1
1·89	7·88	76·0	141·5	4·08	10·08	40·5	145·0
2·97	8·96	66·7	141·5	8·99	14·99	60·0	139·8
4·12	10·11	59·3	140·0	11·06	17·06	64·8	140·8
5·15	11·14	53·6	138·5				
7·82	13·81	43·3	143·5[2]				
b) Menge β-Naphtylamin: 6·709 *g.*							
0·08	6·79	99·0	107·5				
0·23	6·94	97·0	120·5[3]				
1·12	7·83	85·6	139·0				
3·14	9·85	68·1	141·5				
5·63	12·34	54·4	139·0				

[1] Sek. eutekt. Kryst. 105·6.
[2] » » » 138·5.
[3] » » » 106·0.

daß in diesem System eine Verbindung dieser Zusammensetzung vom homogenen maximalen Schmelzpunkt bei 141·70° und nicht wie bei den beiden übrigen Systemen eine äquimolekulare Verbindung vorliegt.

Das Eutektikum dieser Verbindung mit Hydrochinon liegt bei 54 Gewichtsprozenten β-Naphtylamin und 138·5°, das mit β-Naphtylamin ganz nahe bei reinem β-Naphtylamin, einer Mischung mit 98 Gewichtsprozenten β-Naphtylamin und 106°.

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

IX. Mitteilung

Die vergleichende Bestimmung der Dissoziationsgrade einiger additioneller Verbindungen im Schmelzfluß

Von

Robert Kremann und Georg Grasser

Aus dem Chemischen Institut der k. k. Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1916)

In der VII. und VIII. Mitteilung ist auf die verschiedene Neigung der beiden Naphtylamine zur Bildung von Verbindungen hingewiesen worden.

Die Tatsache, daß die daselbst beschriebenen Verbindungen des β-Naphtylamins im allgemeinen ein geringeres Existenzbereich und zum Teil auch größere Abflachung des Maximums der diesen Verbindungen entsprechenden Schmelzlinien aufweisen als cet. parib. die Verbindungen des α-Naphtylamins, kann, wie erwähnt, zweierlei Ursachen haben.

Einmal kann die Affinität des β-Naphtylamins zu der jeweiligen zweiten Komponente, deren Betrag ihrerseits sich aus der Summenwirkung des Unterschiedes der Restaffinität der beiden Komponenten und der inversen, sterischen Valenzbehinderung zusammensetzt, cet. parib. geringer sein als die Affinität des α-Naphtylamins zu der jeweiligen zweiten Komponente. Zum zweiten kann im besonderen die höhere Löslichkeit der Verbindungen des β-Naphtylamins die Existenz-

bereiche dieser Verbindungen kleiner erscheinen lassen, wodurch im Zustandsdiagramm eben nur der in der Nähe der Zusammensetzung der Verbindung liegende und infolge der Dissoziation der Verbindung im Schmelzfluß relativ am stärksten abgeflachte Teil der Schmelzlinien der Verbindung vorliegt.

Ist der Dissoziationsgrad, den wir als Maß der im obigen Sinne definierten Summenaffinität ansprechen dürfen, bei zwei Verbindungen gleich, aber das Existenzgebiet der einen infolge geringerer Löslichkeit der einen Verbindung größer, sieht man im Zustandsdiagramm nur die weniger abgeflachten Teile der Schmelzlinie.

Bei qualitativem Vergleich der beiden Schmelzlinien kann man leicht in die optische Täuschung verfallen, als ob in diesem Falle die Abflachung und damit der Dissoziationsgrad geringer wäre als im andern Falle.

Um sich also bei der vergleichenden Betrachtung der Größe der Abflachung der Schmelzlinien solcher Verbindungen, d. i. also ihrer Dissoziationsgrade von dem Einfluß ihrer allfällig erheblich verschiedenen Löslichkeiten frei zu machen, empfiehlt sich die quantitative Bestimmung des Dissoziationsgrades, der uns also ein direktes Maß für die Affinität der beiden Komponenten einschließlich des oben erwähnten Einflusses der sterischen Valenzbehinderung liefert.

Wir haben deshalb die Dissoziationsgrade der in der VII. Mitteilung erwähnten äquimolekularen Verbindungen des α- und β-Naphtylamins von homogenen maximalen Schmelzpunkten, sowie vergleichsweise die Dissoziationsgrade einiger analoger Verbindungen des Naphtalins und Anilins im Schmelzfluß aus dem Verlauf der Schmelzlinien der Verbindungen einerseits beim Zusatz einer ihrer Komponenten, andererseits bei Zusatz eines inerten Stoffes nach der bereits in früheren Arbeiten[1] erwähnten van Laar'schen Formel (siehe auch im experimentellen Teil) ermittelt. Die Resultate sind in folgender Übersicht zusammengefaßt.

---

[1] R. Kremann, Wiener Sitzungsber., 116. Bd., Abt. IIb. Sitzung vom 25. April 1907; und R. Kremann und V. Borjanovics, Monatshefte für Chemie, *37*, 59; 1916.

Verbindung von	mit			
	Naphtalin	α-Naphtyl-amin	β-Naphtyl-amin	Anilin
m-Dinitro-benzol	$\alpha = 0{\cdot}93$ $t = 50{\cdot}15$	$\alpha = 0{\cdot}53$ $t = 63{\cdot}85$	$\alpha = 0{\cdot}88$ $t = 53{\cdot}20$	$\alpha = 0{\cdot}23$ $t = 44{\cdot}20$
p-Dinitrobenzol	$\alpha = 0{\cdot}87$ $t = 117{\cdot}20$			
1, 2, 4-Dinitro-toluol	$\alpha = 0{\cdot}86$ $t = 59{\cdot}15$	$\alpha = 0{\cdot}58$ $t = 62{\cdot}00$		
m-Nitrophenol		$\alpha = 0{\cdot}55$ $t = 55{\cdot}80$	$\alpha = 0{\cdot}51$ $t = 63{\cdot}60$	
p-Nitrophenol		$\alpha = 0{\cdot}56$ $t = 68{\cdot}40$	$\alpha = 0{\cdot}54$ $t = 80{\cdot}70$	
Dinitrophenol	$\alpha = 0{\cdot}83$ $t = 92{\cdot}80$	$\alpha = 0{\cdot}28$ $t = 105{\cdot}35$	$\alpha = 0{\cdot}61$ $t = 72{\cdot}40$	$\alpha = 0{\cdot}67$ $t = 75{\cdot}00$
Phenol				$\alpha = 0{\cdot}44$[1] $t = 31{\cdot}50$
m-Kresol				$\alpha = 0{\cdot}10$[2] $t = -14{\cdot}50$

Gehen wir bei der Diskussion der Versuchsresultate von der Verbindung Naphtalin—*m*-Dinitrobenzol[3] aus. Im Zustandsdiagramm gibt sich die Verbindung durch ein nahezu horizontales, die beiden Eutektika verbindendes Stück der Schmelzlinie zu erkennen. Neben dem geringen Existenzgebiet der Verbindung weist dieser Umstand auf weitgehende Dissoziation im Schmelzfluß hin.

[1] R. Kremann, Wiener Sitzungsber., 116. Bd., Abt. IIb, Sitzung vom 25. April 1907.

[2] R. Kremann und V. Borjanovics, Monatshefte für Chemie, *37*, 59; 1916.

[3] Monatshefte für Chemie, *25*, 1271; 1909.

Dementsprechend ist der Dissoziationsgrad bei der Schmelztemperatur auch sehr groß: $\alpha = 0 \cdot 93$, und die Tatsache, daß es gleichwohl zu Abscheidung der Verbindung im festen Zustand kommt, zeigt, daß eben die Verbindung schwerer löslich ist als ihre beiden Komponenten. Führt man in Naphtalin eine Amidogruppe ein, ist eine größere Affinität der Komponenten des Systems infolge der größeren Unterschiede der Restaffinitäten der beiden Komponenten zu erwarten. In der Tat weist auch, trotz der höheren Temperatur des Schmelzpunktes, die Verbindung α-Naphtylamin—*m*-Dinitrobenzol einen weit geringeren Dissoziationsgrad von 0·53 auf. Noch größer muß die Affinität der Komponenten im System Anilin—*m*-Dinitrobenzol sein, indem die Verbindung beider Stoffe bloß einen Dissoziationsgrad von 0·23 aufweist. Beim Vergleich muß man aber bedenken, daß hier auch infolge der tieferen Temperatur des Schmelzpunktes der Dissoziationsgrad herabgedrückt erscheint.

Das System β-Naphtylamin—*m*-Dinitrobenzol verhält sich hingegen fast ebenso wie das System Naphtalin—*m*-Dinitrobenzol, indem die Dissoziationsgrade der betreffenden äquimolekularen Verbindungen fast gleich sind bei nahezu gleicher Schmelztemperatur. Es muß also in diesem Fall die Gesamtaffinität des α-Naphtylamins (gegen *m*-Dinitrobenzol) größer sein als die des β-Naphtylamins. Da beide Stoffe keinen so erheblichen Unterschied ihres polaren Charakters aufweisen, dürfen wir also schließen, daß die Verminderung der Affinität beim β-Naphtylamin auf eine Art sterische Valenzbehinderung im Sinne der Darlegung in der VII. Mitteilung zurückgeführt werden kann. Die Verminderung des Existenzgebietes der Verbindungen des β-Naphtylamins ist also hier nicht allein durch größere Löslichkeit zu erklären. Den gleichen Gang zeigen auch die Dissoziationsgrade der Verbindungen von Naphtalin, α- und β-Naphtylamin mit 1, 2, 4-Dinitrophenol. Nur sind die Dissoziationsgrade ausnahmslos geringer trotz der im allgemeinen höheren Lage der Schmelzpunkte, weil eben durch Einführung der negativen OH-Gruppe in das Dinitrobenzol der Unterschied der Restaffinitäten der Komponenten erhöht wird.

Ein Gleiches sollte man bezüglich des Systems Anilin—1, 2, 4-Dinitrophenol gegenüber dem System Anilin—*m*-Dinitrobenzol erwarten. Abgesehen davon, daß im ersten Fall infolge der höheren Schmelztemperatur die Dissoziation größer ist, müßte man hier an eine sterische Valenzbehinderung infolge der Anhäufung von Substituenten denken, die eben Anilin gegenüber stärker ins Gewicht fällt als gegenüber den Komponenten der anderen drei erwähnten Systeme.

Vergleicht man die Dissoziationsgrade der Verbindungen von Naphtalin mit *m*- und *p*-Dinitrobenzol, so muß man im Hinblick auf den Umstand, daß im zweiten Falle trotz des um 70° höher liegenden Schmelzpunktes der Dissoziationsgrad noch um weniges (0·87) kleiner ist als im ersten Falle (0·93), schließen, daß die Affinität der *p*-Verbindung zum Naphtalin cet. parib. größer ist als die der *m*-Verbindung.

1, 2, 4-Dinitrotoluol scheint gleichfalls größere Affinität als *m*-Dinitrobenzol gegen Naphtalin zu zeigen, ein Umstand, der sich schon beim Vergleich der Zustandsdiagramme der beiden Systeme (siehe I. Mitteilung)[1] ergibt. Hier muß nebenher noch auf eine geringere Löslichkeit der Verbindung des 1, 2. 4-Dinitrotoluols als der der Verbindung des *m*-Dinitrobenzols geschlossen werden.

Vergleicht man aber das Verhalten des Dinitrotoluols gegen Naphtalin mit dem gegenüber den beiden Naphtylaminen, so sieht man prinzipiell wieder dieselben Verhältnisse wie beim Verhalten des *m*-Dinitrobenzols und des Dinitrophenols gegen Naphtalin und die beiden Naphtylamine.

Die Verbindung Dinitrotoluol—α-Naphtylamin weist einen erheblich geringeren Dissoziationsgrad auf als die Verbindung Dinitrotoluol—Naphtalin, während andrerseits der Dissoziationsgrad der Verbindung β-Naphtylamin—Dinitrotoluol in der Schmelze erheblich größer sein muß, indem die Verbindung im festen Zustande nicht mehr zur Abscheidung kommt. Natürlich wirkt hierbei jedenfalls auch die geringere Löslichkeit der Verbindungen des β-Naphtylamins mit, doch darf diese in Analogie mit den übrigen erwähnten Reihen nicht als alleinige

[1] Monatshefte für Chemie, *25*, 1271; 1907.

Ursache des Fehlens einer Verbindung β-Naphtylamin–1,2,4-Dinitrotoluol im festen Zustande angesprochen werden.

Vergleicht man die Dissoziationsgrade der Verbindungen der beiden Naphtylamine mit *m*- und *p*-Nitrophenol, so sieht man, daß alle vier Verbindungen untereinander ziemlich gleiche Dissoziationsgrade haben. Es liegt also hier zwischen den *m*- und *p*-Verbindungen einerseits, den α- und β-Verbindungen andrerseits kein wesentlicher Affinitätsunterschied vor.

Die Dissoziationsgrade sind erheblich geringer als der der Verbindung des β-Naphtylamins mit *m*-Dinitrobenzol und ungefähr gleich wie der der Verbindung von α-Naphtylamin mit *m*-Dinitrobenzol. Wir dürfen also schließen, daß der Ersatz der Nitrogruppe durch die OH-Gruppe an den Affinitätsverhältnissen keine erheblichen Veränderungen verursacht, daß aber das von α-Naphtylamin verschiedene Verhalten des β-Naphtylamins, wie es gegenüber *m*-Dinitrobenzol, 1, 2, 4-Dinitrotoluol und 1, 2, 4-Dinitrophenol zum Ausdruck kommt, gegenüber den Nitrophenolen nicht vorliegt. Die Tatsache, daß auch hier die Existenzgebiete der Verbindungen des β-Naphtylamins erheblich kleiner sind als die des α-Naphtylamins, darf also in diesem Falle lediglich durch die höhere Löslichkeit der Verbindungen des β-Naphtylamins erklärt werden.

Beachtenswert scheint, daß diese Verbindungen ungefähr den gleichen Dissoziationsgrad aufweisen wie die Verbindung Phenol—Anilin, deren Dissoziationsgrad beim Schmelzpunkt 0·44 i. M. beträgt. Bei der den Schmelzpunkten der Verbindungen der beiden Naphtylamine mit den beiden Nitrophenolen entsprechenden, zirka 20 bis 30° höher liegenden Temperaturen wird der Dissoziationsgrad der Verbindung Anilin—Phenol naturgemäß höher sein.

In welchem Maße sinkende Temperatur des Schmelzpunktes den Dissoziationsgrad derartiger Verbindungen vermindert, zeigt der Vergleich der Dissoziationsgrade der Verbindungen von Phenol—Anilin und *m*-Kresol—Anilin. Da ein erheblicher Affinitätsunterschied der Komponenten beider Verbindungen nicht vorauszusehen ist, dürfte der relativ geringe Dissoziationsgrad von $\alpha = 0 \cdot 1$ der letztgenannten Verbindung lediglich auf den Temperaturunterschied der Schmelzpunkte

zurückzuführen sein, indem letztere Verbindung um zirka 45° tiefer schmilzt als die erstere.

Weitere Untersuchungen über dieses interessante Gebiet sollen folgen.

Experimenteller Teil.

Wie bereits in früheren Mitteilungen auseinandergesetzt wurde, läßt sich nach van Laar der Dissoziationsgrad α aus der Anfangsrichtung der Schmelzlinie einer unter Dissoziation schmelzenden Verbindung bei Zusatz einer Komponente nach der Formel

$$\alpha_0 = \frac{RT_0^2}{Q_0} \cdot \frac{x^2(1+x)}{4(T_0-T)} \qquad (1)$$

berechnen. T_0 bedeutet den Schmelzpunkt der reinen, unter partieller Dissoziation schmelzenden Verbindung. T_0 ist naturgemäß dem Dissoziationsgrad α_0 entsprechend niedriger als für den Fall, daß die Verbindung undissoziiert schmelzen würde. T ist die Schmelztemperatur einer Mischung der im Schmelzen dissoziierenden Verbindung und einer Einzelkomponente, deren Konzentration x ist. Vorausgesetzt ist die Kenntnis von Q_0, der »totalen« Schmelzwärme, die sich zusammensetzt aus der Summe der reinen Schmelzwärme q_0 und eines dem Dissoziationsgrad entsprechenden Bruchteiles der Dissoziationswärme λ.

Die molekulare totale Schmelzwärme Q_0 kann entweder durch direkte kalorimetrische Messung oder aus der Bestimmung der Anfangsrichtung der Schmelzkurve beim Zusatz inerter Stoffe zu der im Schmelzen dissoziierenden Verbindung nach der Gleichung

$$\left(\frac{dT}{dx}\right) = -\frac{RT_0^2}{q_0+\alpha\lambda} = -\frac{RT_0^2}{Q_0} \qquad (2)$$

abgeleitet werden, selbstverständlich also nur aus den relativ kleineren Werten von x (bis zirka $x = 0 \cdot 1$) entsprechenden Änderungen von T.

Mit steigendem Wert von x nimmt Q_0 in steigendem Maße ab.

Wir haben für unsere Zwecke Q_0 nach dieser Formel (2) ermittelt und als inerten Stoff in den meisten Fällen Nitrotoluol, bei den Verbindungen mit Anilin Nitrobenzol gewählt. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle I niedergelegt. Wie man sieht, nimmt mit steigendem Werte von x meistens Q_0 in steigendem Maße ab. Wir haben daher zur Auswertung von x die Mittelwerte von Q_0 der ersten beiden Bestimmungen die meist im Konzentrationsbereich $0{\cdot}0-0{\cdot}1\,x$ liegen, zugrunde gelegt.

Auch bei der Berechnung von α sollte man sich strenge nur auf die kleinen Werte von x entsprechenden Temperaturänderungen $T-T_0$ stützen. Doch liegt hier insofern eine Beschränkung vor, als es sich meist um Verbindungen hoher Dissoziationsgrade handelt und bei kleineren Werten von x Fehler der Temperaturmessung prozentuell zu stark ins Gewicht fallen.

Deshalb haben wir zur Berechnung von α Versuche im Konzentrationsgebiete bis zu $x = 0{\cdot}3$ verwendet. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle II wiedergegeben.

Sowohl für die Temperatur der Schmelzpunkte der reinen Verbindungen bei Zusatz der Komponente als auch bei Zusatz des inerten Stoffes sind für $T-T_0$ und ΔT in der Tabelle II und I Mittelwerte aus zahlreichen Beobachtungen angegeben.

Eine Schwierigkeit lag bei der Bestimmung der Temperaturerniedrigung des Schmelzpunktes der reinen Verbindung besonders bei Zusatz der einen Komponente insofern vor, als sich nicht bei allen Verbindungen die Gleichgewichte genügend rasch einstellen. Bei der Auswahl und Bestimmung der Mittelwerte wurde den Werten der höchsten Temperaturen, als denen, bei denen die Dissoziation also cet. parib. der geringste war, als den wahrscheinlichsten das höhere Gewicht beigemessen.

Tabelle I.

Nr.	Menge der äquimolaren Verbindung von	Schmelztemperatur t_0 in °C.	Zugesetzter inerter Stoff	Menge des Zusatzes	Gesamtmenge	Gew. % des zugesetzten Stoffes	Gew. % der Verbindung	x Molbruch des zugesetzten Stoffes	ΔT i. M.	Q in cal.	Q zur Berechnung von α
1	Naphtalin und *m*-Dinitrobenzol 14·80 *g*	50·15	*p*-Nitrotoluol	0·23	15·03	1·53	98·47	0·0325	0·98	6760	6830
				0·74	15·54	4·76	95·24	0·0975	2·88	6900	
				1·55	16·35	9·48	90·52	0·1844	5·77	6520	
2	Naphtalin und *p*-Dinitrobenzol 14·80 *g*	117·20	»	0·50	15·30	3·27	96·73	0·0659	2·90	6800	7170
				1·00	15 80	6·33	93·67	0·1236	4·90	7540	
3	Naphtalin und 1, 2, 4-Dinitrotoluol 15·50 *g*	59·15	»	0·46	15·96	2·88	97·12	0·0629	1·89	7270	7375
				1·10	16·60	6·63	93·37	0·1387	4·05	7480	
				1·95	17·45	11·17	88·83	0·2215	6·70	7200	
				2·96	18·46	16·03	83·97	0·3019	9·85	6700	
4	Naphtalin und 1, 2, 4-Dinitrophenol 14·06 *g*	92·80	»	0·21	14·27	1·47	98·53	0·0329	1·10	7950	7900
				0·70	14·76	4·74	95·26	0·1018	3·44	7840	
				1·79	15·85	11·29	88·71	0·2259	7·98	7630	
				2·75	16·81	16·35	83·65	0·3078	11·19	7310	

Nr.	Menge der äquimolaren Verbindung von	Schmelztemperatur t_0 in °C	Zugesetzter inerter Stoff	Menge des Zusatzes	Gesamtmenge	Gew. % des zugesetzten Stoffes	Gew. % der Verbindung	x Molbruch des zugesetzten Stoffes	ΔT i. M.	Q in cal.	Q zur Berechnung von α
5	α-Naphtalin und m-Dinitrobenzol 15·55 *g*	63·85	*p*-Nitrotoluol	0·43	15·98	2·53	97·47	0·0556	2·25	5600	5590
				0·94	16·49	5·70	94·30	0·1207	4·86	5580	
				2·03	17·58	11·55	88·45	0·2290	9·49	5400	
6	α-Naphtylamin und 1, 2, 4-Dinitrotoluol 16·25 *g*	62·00	»	0·27	16·52	1·63	98·37	0·0375	1·60	5070	5200
				0·72	16·97	4·25	95·75	0·0960	3·75	5200	
				1·18	17·43	6·78	93·22	0·1494	5·80	5240	
				1·74	17·99	9·68	90·32	0·2055	8·25	5050	
7	α-Naphtylamin und m-Nitrophenol 15·51 *g*	55·80	»	0·49	16·00	3·06	96·94	0·0628	1·92	6900	7000
				1·49	17·00	8·77	91·23	0·1652	5·00	7080	
				2·96	18·47	16·02	83·98	0·2820	9·25	6530	
8	α-Naphtylamin und p-Nitrophenol 15·51 *g*	68·40	»	0·56	16·07	3·48	96·52	0·0691	2·40	6620	6400
				1·25	16·76	7·46	92·54	0·1423	5·25	6230	
				2·23	17·74	12·58	87·42	0·2288	8·81	5980	

9	α-Naphtylamin und 1, 2, 4-Dinitrophenol 13·08 *g*	105·35	*p*-Nitrotoluol	0·50	13·58	3·68	96·32	0·0834	3·05	7740	7500
				1·00	14·08	7·10	92·90	0·1555	6·05	7280	
10	β-Naphtylamin und *m*-Dinitrobenzol 15·55 *g*	53·20	»	0·52	16·07	3·24	96·76	0·0706	3·20	4660	4650
				1·34	16·89	7·94	92·06	0·1639	7·45	4640	
11	β-Naphtylamin und *m*-Nitrophenol 15·51 *g*	63·60	»	0·50	16·01	3·12	96·88	0·0621	2·35	5920	5800
				1·51	17·02	8·87	91·13	0·1670	6·55	5720	
				3·01	18·52	16·26	83·74	0·2855	11·60	5560	
12	β-Naphtylamin und *p*-Nitrophenol 15·51 *g*	80·70	»	0·52	16·03	3·24	96·76	0·0640	2·26	6990	6990
				1·53	17·04	9·55	90·45	0·1785	6·30	6990	
13	β-Naphtylamin und 1, 2, 4-Dinitrophenol 13·08 *g*	72·40	»	0·60	13·68	4·39	95·61	0·0988	2·80	8320	—
				1·74	14·82	11·74	88·26	0·2410	7·60	7580	
14	Anilin und *m*-Dinitrobenzol 21·75 *g*	44·20	Nitrobenzol	0·49	22·24	2 20	97·80	0·0467	2·00	4640	—
				1·04	22·79	4·57	95·43	0·0923	4·28	4300	
				1·69	23·44	7·21	92·79	0·1414	6·72	4190	
15	Anilin und 1, 2, 4-Dinitrophenol 28·00 *g*	75·00	»	0·66	28·66	2·30	97·70	0·0503	1·30	9280	9100
				1·39	29·39	4·73	95·27	0·1008	2·65	9110	
				2·05	30·05	6·83	93·17	0·1418	3·80	8940	

Tabelle II.

Nr.	Menge der äquimolekularen Verbindung von	Schmelztemperatur t_0 in °C.	Zugesetzter Stoff	Menge des Zusatzes	Gesamtmenge	Gew. % des Zusatzes	Gew. % der Verbindung	x Molbruch des zugesetzten Stoffes	$T-T_0$ i. M.	α
1	Naphtalin und *m*-Dinitrobenzol 14·80 *g*	50·15	Naphtalin	0·00	14·80	0·00	100·00	0·0000	—	—
				0·38	15·18	2·50	97·50	0·0559	0·027	0·93
				1·01	15·81	6·39	93·61	0·1365	0·170	0·94
2	Naphtalin und *p*-Dinitrobenzol 14·80 *g*	117·20	»	0·00	14·80	0·00	100·00	0·0000	—	—
				0·50	15·30	3·27	96·73	0·0702	0·06	0·90
				1·00	15·80	6·33	93·67	0·1311	0·25	0·81
				2·41	17·21	14·01	85·99	0·2670	1·05	0·90
				3·64	18·44	19·74	30·26	0·3545	1·95	0·91
3	Naphtalin und 1, 2, 4-Dinitrotoluol 15·50 *g*	59·15	»	0·00	15·50	0·00	100·00	0·0000	—	—
				0·60	16·10	3·73	96·27	0·0856	0·07	0·84
				1·41	16·91	8·34	91·66	0·1805	0·32	0·89
				2·81	18·31	15·33	84·67	0·3043	1·04	0·85
4	Naphtalin und 1, 2, 4-Dinitrophenol 14·06 *g*	92·80	»	0·00	14·06	0·00	100·00	0·0000	—	—
				0·60	14·66	4·09	95·91	0·0942	0·10	0·82
				1·19	15·25	7·81	92·19	0·1685	0·34	0·82
				2·24	16·30	13·75	86·25	0·2818	1·01	0·85

5	α-Naphtylamin *m*-Dinitrobenzol 15·55 *g*	63·85	Dinitrobenzol	0·00	15·55	0·00	100·00	0·0000	—	—
				0·94	16·49	5·70	94·30	0·1008	0·18	0·52
				2·13	17·68	12·05	87·95	0·2024	0·90	0·54
6	α-Naphtylamin 1, 2, 4-Dinitrotoluol 16·25 *g*	62·00	Dinitrotoluol	0·00	16·25	0·00	100·00	0·0000	—	—
				0·84	17·09	4·92	95·08	0·0860	0·15	0·57
				1·75	18·00	9·62	90·38	0·1622	0·55	0·59
				3·04	19·29	15·82	84·18	0·2550	1·50	0·58
7	α-Naphtylamin *m*-Nitrophenol 15·51 *g*	55·80	α-Naphtyl-amin	0·00	15·51	0·00	100·00	0·0000	—	—
				0·61	16·12	3·78	96·22	0·0729	0·08	0·54
				1·85	17·36	10·65	89·55	0·1953	0·62	0·56
				3·03	18·54	16·35	83·65	0·2776	1·38	0·55
8	α-Naphtylamin *p*-Nitrophenol 15·51 *g*	68·40	»	0·00	15·51	0·00	100·00	0·0000	—	—
				0·79	16·30	4·85	95·15	0·0914	0·15	0·55
				1·89	17·40	10·87	89·13	0·1939	0·70	0·56
				3·85	19·36	19·88	80·12	0·3289	2·30	0·56
9	α-Naphtylamin 1, 2, 4-Dinitrophenol 13·08 *g*	105·35	»	0·00	13·08	0·00	100·00	0·0000	—	—
				0·50	13·58	3·68	96·32	0·0805	0·25	0·26
				1·50	14·58	10·29	89·71	0·2080	1·75	0·28
				3·00	16·08	18·65	81·35	0·3465	4·85	0·31
10	β-Naphtylamin *m*-Dinitrobenzol 15·55 *g*	53·20	Dinitrobenzol	0·00	15·55	0·00	100·00	0·0000	—	—
				0·91	16·46	5·52	94·48	0·0976	0·13	0·92
				2·22	17·77	12·37	87·63	0·2007	0·60	0·91
				3·26	18·81	17·31	82·69	0·2729	1·36	0·83

Nr.	Menge der äquimolekularen Verbindung von	Schmelztemperatur in °C t_0	Zugesetzter Stoff	Menge des Zusatzes	Gesamtmenge	Gew. % des Zusatzes	Gew. % der Verbindung	x Molbruch des zugesetzten Stoffes	$T-T_0$ i. M.	α
11	β-Naphtylamin *m*-Nitrophenol 15·51 *g*	63·60	*m*-Nitrophenol	0·00	15·51	0·00	100·00	0·0000	—	—
				0·52	16·03	3·24	96·76	0·0636	0·09	0·52
				1·17	16·68	7·02	92·98	0·1329	0·37	0·52
				2·60	18·11	14·35	85·65	0·2535	1·59	0·49
12	β-Naphtylamin *p*-Nitrophenol 15·51 *g*	80·70	*p*-Nitrophenol	0·00	15·51	0·00	100·00	0·0000	—	—
				1·60	17·11	9·36	90·64	0·1735	0·57	0·55
				3·61	19·12	18·89	81·11	0·3210	2·25	0·53
13	β-Naphtylamin 1, 2, 4-Dinitrotoluol 13·08 *g*	72·40	β-Naphtylamin	0·00	13·08	0·00	100·00	0·0000	—	—
				0·50	13·58	3·68	96·32	0·0804	0·08	0·62
				1·62	14·70	11·04	88·96	0·2210	0·70	0·60
14	Anilin und *m*-Dinitrobenzol 21·75 *g*	44·20	Anilin	0·00	21·75	0·00	100·00	0·0000	—	—
				0·41	22·16	1·85	98·05	0·0502	1·35	0·21
				0·75	22·50	3·33	96·67	0·0881	3·35	0·26
15	Anilin und 1, 2, 4-Dinitrophenol 23·08 *g*	75·00	»	0·00	23·08	0 00	100·00	0·0000	—	—
				1·01	24·09	4·20	95·80	0·1155	0·15	0·63
				1·65	24·73	6·67	93·33	0·1755	0·35	0·67
				3·33	26·41	12·60	87·40	0·3000	1·08	0·70

REGISTER

Verfaßt

von

Dr. V. NEUSTÄDTER (Magyaróvár, k. u. k. Pulverfabrik)

REGISTER

Autorenregister

B.

Bacho F. v.: Untersuchungen über die quantitative Analyse des Antimontrisulfids und seiner Röstprodukte. 85—117.

— Über die Einwirkung von CO_2 bei höherer Temperatur auf einige Metalle und Metallverbindungen. 119—123.

Borjanovics V. und **Kremann R.**: Siehe Kremann R. und Borjanovics V.

C.

Csanyi W. und **Kremann R.**: Siehe Kremann R. und Csanyi W.

G.

Goldberger J.: Bemerkung über 4-Azo- und 4- Azoxyphtalsäure. 57—58.

— Zur Kenntnis der Benzaldehyd-o-sulfosäure. (Mit 1 Textfigur). 125—135.

Grasser G. und **Kremann R.**: Siehe Kremann R. und Grasser G.

Gruber J. und **Skrabal A.**: Siehe Skrabal A. und Gruber J.

Grün A.: Über einige Komplexverbindungen der Zuckeralkohole. 205—218.

— Zur Kenntnis der komplexen Borate (experimentell bearbeitet mit H. Nossowitsch). 409—423.

H.

Herzig J. und **Wenzel F.**: Über Tetra- und Pentamethylorcin. (II. Mitteilung). 549—565.

— Versuche zur Hydrolyse von Methyltertiärbutyl-und Dimethyltertiärbutyltriaminobenzol. 567—585.

Hofmann A. und **Meyer H.**: Siehe Meyer H. und Hofmann A.

Hohlbaum R. und **Skrabal A.**: Siehe Skrabal A. und Hohlbaum R.

Hönigschmid O. und **Horovitz St.**: Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 84. Zur Kenntnis des Atomgewichtes des Urans. 185—190.

— Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung Nr. 86. Revision des Atomgewichtes des Thoriums. Analyse des Thoriumbromids. 305—334.

— Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 87. Zur Kenntnis des Atomgewichtes des Ioniums. 335—345.

Horovitz St. und **Hönigschmid O.** Siehe Hönigschmid O. und Horovitz St.

K.

Knöpfer G.: Über die Einwirkung von Hydrazin und Azinen auf Chloral und Bromalhydrat. 857—867.

Kohn M. und **Ostersetzer** A.: Über Derivate des Isatins und des Dioxindols (VI. Mitteilung.) 25—35.

— Umsetzungen von Lactonen (II. Mitteilung.) 37—52.

Kornfeld G.: Ein Beitrag zur Frage der Überschreitungserscheinungen. 609—633.

Kragen S.: Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Cadmiums mit Pyridin. 391—408.

Kremann R.: Über die Energieänderungen binärer Systeme. VII. Mitteilung: Über die Mischungswärme binärer Gemische. (Mit 1 Textfigur.) 11—24.

— Über die Energieänderungen binärer Systeme. VIII. Mitteilung: Über den Zusammenhang der Mischungswärmen und Dampfdruckkurven binärer Systeme. 369—389.

— und **Borjanovics** V.: Über Energieänderungen binärer Systeme. V. Mitteilung: Zur Konstitutionserforschung des ternären Systems *m*-Kresol-Anilin-Benzol mittels Messung der inneren Reibung. (Mit 8 Textfiguren.) 59—84.

— und **Csanyi** W.: Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. VIII. Mitteilung. (Mit 1 Textfigur.) 755— 760.

— und **Grasser** G., Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. VII. Mitteilung: Die binären Lösungsgleichgewichte von α-, beziehungsweise β- Naphtylamin und Nitroderivaten des Benzols. (Mit 7 Textfiguren). 723—753.

— Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. IX. Mitteilung. Die vergleichende Bestimmung der Dissoziationsgrade einiger additioneller Verbindungen im Schmelzfluß. 761—774.

— und **Schniderschitz** N.: Über die Energieänderungen binärer Systeme. VI. Mitteilung: Zur Konstitutionserforschung des ternären Systems *m*-Kresol-Dimethylanilin-Benzol. (Mit 3 Textfiguren.) 1—10.

— Versuche über die Löslichkeit von Kohlensäure in Chlorophyllösungen. (Mit 10 Textfiguren.) 659—679.

L.

Loria St.: Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 83. Über die Verdampfung des RaC. (Mit 2 Textfiguren.) 173-184.

M.

Meyer St.: Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. Nr. 88. Die Lebensdauer des Ioniums und einige Folgerungen aus der Bestimmung dieser Konstante. 347—355.

Meyer H. und **Hofmann** A.: Über Pyrokondensationen in der aromatischen Reihe. 681—722.

O.

Ostersetzer A. und **Kohn** M.: Siehe Kohn M. und Ostersetzer A.

S.

Sachs G.: Über 4-Azoxyphtalsäure. 53—56.
Schluck G.: Verhalten von Tellur gegen Wasserstoffsuperoxyd. 489—494.
Schniderschitz N. und **Kremann** R.: Siehe Kremann R. und Schniderschitz N.
Skrabal A.: Zur Kenntnis der Folgereaktionen. Nr. 1. Über die Messung von Folgereaktionen mit einer, und zwar analysierbaren Zwischenstufe. (Mit 1 Textfigur.) 137—171.
— Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur Studien Nr. 1. Die Größe der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. 495—534.
— und **Gruber** J.: Zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen Nr. 12. Die Kinetik der Jodatbildung aus Jod neben Trijodion. 535—548.
— und **Hohlbaum** R.: Zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen. Nr. 11. Die Kinetik der Jodatbildung aus Hypojodit bei geringer Jodidkonzentration. 191—203.
Späth E. und **Wegscheider** R.: Siehe Wegscheider R. und Späth E.
Stieger K. H.: Zur Kenntnis der Rhodanine, Parabansäuren und verwandter Körper. 635—658.

W.

Wegscheider R.: Leitfähigkeitsmessungen an organischen Säuren. 219—250.
— Über die stufenweise Dissoziation zweibasischer Säuren. (III. Mitteilung.) 251—259.
— Über die elektrolytische Dissoziation dreibasischer Säuren und ihrer Estersäuren. 261—276.
— Über wässerige Ammoncarbonatlösungen und über Hydrolyse im allgemeinen. 425—472.
— und **Späth** E.: Über Abkömmlinge (insebsondere Ester und Acetylprodukte) der Opiansäure, Brom- und Nitroopiansäure. (Mit 1 Textfigur.) 277—303.
Wenzel F. und **Herzig** J.: Siehe Herzig J. und Wenzel F.
Wolchowe H.: Triazole aus Dibenzamid, beziehungsweise Diparatoluylamid und Hydrazinsalzen. 473—487.

Z.

Zehenter J.: Über Paraoxytolylsulfon. 587—607.

Sachregister

A.

4-Acetamino-*i*-phtalsäure: Ang., daß ihre 3-Methylestersäure in Wasser sehr wenig löslich ist. Bestimmg. der elektr. Leitfähigkeit der 1-Methylestersäure bei 25° C. (N. L. Müller). R. Wegscheider. 229.

2-Acetaminoterephtal-1-methylestersäure: Bestimmg. ihrer elektr. Leitfähigkeit bei 25° C (N. L. Müller). R. Wegscheider. 239.

2-Acetaminoterephtal-4-methylestersäure: Bestimmg. ihrer elektr. Leitfähigkeit bei 25° C (N. L. Müller). R. Wegscheider. 239.

Acetaminoterephtalsäure: Bestimmg. ihrer elektr. Leitfähigkeit bei 25° C (N. L. Müller). R. Wegscheider. 237.

Acetanilid: Über sein Verhalten beim Überhitzen seiner Dämpfe und Nachweis, daß hierbei unter Abspaltung von Essigsäure in der Hauptmenge Diphenyläthenylamidin entsteht und daß als Nebenreaktion Umlagerung des Acetanilids in *o*- und *p*-Aminoacetophenon eintritt. H. Meyer u. A. Hofmann. 706—708.

4-Acetmethylamino-*i*-phtalsäure: Bestimmg. ihrer elektr. Leitfähigkeit bei 25° C (N. L. Müller). R. Wegscheider. 229.

Acetmethylaminoterephtalsäure: Bestimmg. ihrer elektr. Leitfähigkeit bei 25° C (N. L. Müller). R. Wegscheider. 239.

Acetylbromopiansäure: Nachweis ihrer Bildung bei der länger dauernden Acetylierung des Bromopiansäure-*n*-methylesters mit Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure. Ausb., Löslichk., Krystallf., Schmelzp., Zus. Darstellg. durch Acetylierung der Bromopiansäure u. Identifizierung (295—296). Überführung durch Erhitzen für sich oder gemengt mit Metaphosphorsäure in Bromopiansäureanhydrid (296). Bildg. bei der Acetylierung des Bromopiansäure-ψ-methylesters (297). R. Wegscheider u. E. Späth. 295—297.

Acetylderivat des Oxylactons der 2, 4-Dimethylpentan-2, 4-diol-1-säure: Darstellg., Siedep., Zus. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 43—44.

Acetylderivat des Picens: Darstellg. eines solchen durch reduzierende Acetylierung des Picenchinons mit Zinkstaub u. Essigsäureanhydrid. Farbe, Löslichk., Zus., Formel, Überführg. durch Erhitzen mit Schwefelsäure ins Hydroxylprodukt. H. Meyer u. A. Hofmann. 720—721.

Acetylderivat des 2, 4, 6-Triamino-3-tertiärbutyl-1-methylbenzol: Bildg. eines solchen der Formel $C_6H.C_4H_9.CH_3(NHAc)_2$ (O Ac) bei der Acetylierung des Triaminoproduktes mit Essigsäureanhydrid, wobei eine Aminogruppe gegen Hydroxyl bezw. die Acetylgruppe ausgetauscht wurde. Schmelzp., Krystallf., Löslichk., Zus. Verseifung mit Salzsäure zum Diaminooxy-tertiärbutyltoluol. J. Herzig u. F. Wenzel. 571—572.

Acetyldiphenyltriazol: Darstellg. durch Acetylierung des 3, 5-Diphenyl-1, 2, 4-triazols mit Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid. Krystallform, Schmelzp., Zus. H. Wolchowe. 477.

Acetyl-*di-p*-tolyltriazol: Darstellg. durch Acetylierung des 3, 5-Di-p-tolyl-1, 2, 4-triazols mittels Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid. Krystallf., Schmelzp., Zus. H. Wolchowe. 486.

Acetylnitroopiansäure: Bildg. aus Nitroopiansäure-*n*-äthylester bei längerer Einwirkg. von Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure u. ebenso aus Nitroopians., Ausb., Schmelzp. R. Wegscheider u. E. Späth. 302.

Acetylopiansäure: Darstellg. aus Opiansäure durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid u. konzentr. Schwefelsäure, Farbe, Schmelzp., Zus. Darstellg. nach Liebermann u. Kleemann (Berl. Ber. 19, 2287 [1886]) mittels Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat u. Nachweis, daß auch dieses Produkt bei 112—113° u. nicht, wie l. c. angegeben, bei 120—121° schmilzt. Nachweis, daß sie bei Gegenwart von Spuren von Katalysatoren leicht in Opiansäureanhydrid übergeht (281—282), das durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure wieder in Acetylopiansäure zurückverwandelt werden kann (283). Bildg. aus Opiansäure-ψ-methylester bei der Einwirkg. von Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure (284) u. ebenso aus dem *n*-Methylesterdiacetat (288). Bildg. bei der Einwirkg. von Eisessig, Essigsäureanhydrid u. Brom auf Opiansäure-*n*-methylester (291—292). R. Wegscheider u. E. Späth. 281 u. f.

Acridin: Bildg. u. Darstellg. dieses durch Pyrokondensation aus überhitzten Benzylanilindämpfen. Identifizierung durch Überführung ins Quecksilbersalz, ins Chlorhydrat, sowie durch physikalische Konstanten und chemische Eigenschaften. H. Meyer u. A. Hofmann. 698—700.

Acridinchlorhydrat: Darstellg., Farbe, Krystallf., Verhalten beim Erhitzen, physiolog. Eigenschaften. H. Meyer u. A. Hofmann. 699.

Acridinquecksilber: Darstellg., Schmelzp. H. Meyer u. A. Hofmann. 699.

Aldehyde: Kondensation einiger Aldehyde mit ν-Isoamylrhodanin durch Erhitzen der Komponenten in äquivalenten Mengen in Eisessig. K. H. Stieger. 636 u. f.

Alkohol, tertiärer $C_{19}H_{22}O_2$: Bildg. dieses durch Anhydrisierung des bei der Einwirkg. von Phenylmagnesiumbromid auf das Lacton der 2, 4-Dimethylpentan-2, 4-diol-1-säure nach Grignards Verfahren primär entstehenden 5, 5-Diphenyl-2, 4-dimethylpentan-2, 4, 5-triols

durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure. Eigenschaften, Krystallform (41), Schmelzp., Siedep., Nachweis, daß dieser Alkohol weder mit Hydroxylamin (42) noch mit Phenylmagnesiumbromid reagiert, dagegen durch Schwefelsäure leicht anhydrisiert wird zur ungesättigten Verbindung C_{19} H_{20} O. (43). M. Kohn u. A. Ostersetzer. 37—38 u. 41—43.

Aminoacetophenon: Bildg. des *o*- u. *p*-Aminoacetophenons durch Umlagerung aus Acetanilid beim Überhitzen der Dämpfe dieses. Angaben über Löslichkeit u. a. Eigenschaften dieser beiden Verbindungen, sowie besonders, daß reines *p*-Aminoacetophenon nahezu geruchlos ist, aber den Geruch beigemischter Orthoverbindung hartnäckig festhält. H. Meyer u. A. Hofmann. 707—708.

2-Amino-2, 4-dimethylpentan-4-ol-1-säure: Überführung ihres Lactons in 4-Amino-2, 4, 5-trimethylhexan-2, 5-diol. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 39 u. 46.

Aminodioxyxylol: Bildg. neben Dimethyiphloroglucin bei der Hydrolyse des 2, 4, 6-Triaminotertiärbutylxylolchlorhydrates. Identifizierung durch Überführung in Triacetylaminodioxyxylol u. Analyse dieses. J. Herzig u. F. Wenzel. 583—585.

Aminoisophtalsäure: Zusammenstellung der methylierten Aminoiso- und -terephtalsäuren hinsichtlich ihrer elektrischen Leitfähigkeiten. R. Wegscheider. 235—237.

Aminopentamethyltetramethylenoxyd: Darstellg. aus 4-Amino-2, 4, 5-trimethylhexan-2, 5-diol durch Anhydrisierung mit verdünnter Schwefelsäure in der Hitze. Geruch, Farbe, Siedepunkt, Verhalten gegen Wasser, Identifizierung durch Überführung ins Pikrat (47). Überführung durch Einwirkung von Phenylsenföl in den Phenylthioharnstoff, von Benzylchlorid ins Benzylderivat (48) und von salpetriger Säure auf letzteres in das Nitrosamin des Benzylderivates (49). M. Kohn u. A. Ostersetzer. 39—40 u. 47—49.

4-Amino-*i*-phtal-1-äthylestersäure: Bestimmg. ihrer elektr. Leitfähigkeit bei 25° C (N. L. Müller). R. Wegscheider. 227.

4-Amino-*i*-phtal-1-methylestersäure: Bestimmg. ihrer elektr. Leitfähigkeit bei 25° C (P. Lux). R. Wegscheider. 227.

4-Amino-*i*-phtal-3-methylestersäure: Bestimmg. ihrer elektr. Leitfähigkeit bei 25° C (N. L. Müller). R. Wegscheider. 227.

4-Amino-*i*-phtalsäure: Bestimmg. ihrer elektr. Leitfähigkeit bei 25° C (P. Lux). R. Wegscheider. 227.

2-Aminoterephtal-1-methylestersäure: Bestimmg. ihrer elektr. Leitfähigkeit bei 25° C (N. L. Müller). R. Wegscheider. 231.

Aminoterephtalsäure: Zusammenstellg. der methylierten Aminoiso- u. -terephtalsäuren hinsichtlich ihrer elektr. Leitfähigkeit. R. Wegscheider. 235—237.

Aminotetrahydrofuranderivat C_9 H_{19} ON: Siehe Aminopentamethyltetramethylenoxyd.

— $C_{19}H_{23}ON$: Siehe Trimethyldiphenylaminotetramethylenoxyd.

4-Amino-2, 4, 5-trimethylhexan-2, 5-diol: Darstellg., Siedep., Überführung ins Pikrat (46) Anhydrisierung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zu Aminopentamethyltetramethylenoxyd (47). M. Kohn u. A. Ostersetzer. 39, 46 u. 47.

Ammoniumcarbonat: Besprechung der Ursachen der lösenden Wirkung von Ammoncarbonatlösungen auf Carbonate. Berechnung der Zusammensetzung von Ammoncarbonatlösungen für beliebige Verhältnisse von Kohlendioxyd u. Ammoniak u. bei Gegenwart des Anions einer starken Säure. Aufstellung sowohl von Näherungsformeln, als auch von strengen Formeln für carbamatfreie Ammoncarbonatlösungen u. für solche, in denen das Carbaminsäuregleichgewicht sich eingestellt hat, ferner auch für die Hydrolyse binärer Elektrolyte. Nachweis, daß die Unabhängigkeit des Hydrolysegrades von der Verdünnung bei Salzen aus schwachen Säuren und Basen nicht streng gilt. R. Wegscheider. 425 u. f.

Anhydroacetaminoterephtalsäure: Bestimmg. ihrer elektr. Leitfähigkeit bei 25° C (N. L. Müller). R. Wegscheider. 237.

Anilin: Zur Konstitutionserforschung des ternären Systems *m*-Kresol-Anilin-Benzol mittels Messung der inneren Reibung. R. Kremann u. V. Borjanovics. 59 u. f.

— Bildung beim Überhitzen der Dämpfe von Benzalanilin. H. Meyer u. A. Hofmann. 700.

Anisaldehyd: Kondensation mit Thiodiglykolsäure mittels Chlorzink zu einem blauen, amorphen, unlöslichen, nicht identifizierbaren Körper. K. H. Stieger. 655—656.

Anthracen: Bildg. in reichlicher Menge neben wenig Stilben u. Toluol durch Pyrokondensation aus Dibenzyl beim Überhitzen der Dämpfe dieses. Identifizierung durch Schmelzp. u. Überfühg. in Anthrachinon. H. Meyer u. A. Hofmann. 695.

— Bildg. ebenso aus Dihydroanthracen. Dieselben. 696—697.

— Bildg. durch Pyrokondensation beim Überhitzen von Toluoldämpfen. Dieselben. 687.

— Desgleichen aus Diphenylmethan. Dieselben. 703.

— Über sein Verhalten beim Überhitzen seiner Dämpfe u. Nachweis, daß hierbei Dianthryl gebildet wird. H. Meyer u. A. Hofmann. 713.

Anthrachinon: Über sein Verhalten beim Überhitzen seiner Dämpfe u. Nachweis, daß hierbei wahrscheinlich 2, 2'-Dianthrachinonyl entsteht. H. Meyer u. A. Hofmann. 713—714.

Antimon: Überprüfg. der analytischen Methoden zur quantitativen Bestimmung dieses Elementes u. zwar mittels Kaliumbromat u. mittels Jod. Bemerkung. über die Unsicherheit des Atomgewichtes für Sb. F. v. Bacho. 99—106.

Antimon: Über die Einwirkg. von Kohlendioxyd auf metallisches Antimon bei höheren Temperaturen unter Bildung von Antimontrioxyd u. Kohlenoxyd. Derselbe. 115 u. 122—123.

Antimonoxyde: Nachweis, daß bei Gegenwart solcher, besonders von Sb_2O_4, die *S*-Bestimmung im Antimontrisulfid ungenaue Resultate gibt, daher das Oxyd erst reduziert werden muß (mittels Al + KOH). Nachweis, daß nicht nur höhere Oxyde des Antimons, sondern auch schon Sb_2O_3 mit Sb_2S_3 gemengt u. in indifferentem Gas erhitzt bei entsprechender Temperatur SO_2 liefern. Über negativ verlaufene Versuche, Sb_2O_4 neben anderen Oxyden u. Schwefelverbindg. des Antimons quantitativ zu bestimmen. F. v. Bacho. 107 u. f.

Antimonoxysulfide: Über die Bildg. solcher bei der Einwirkg. von Kohlendioxyd auf Antimontrisulfid in der Hitze. F. v. Bacho. 110 u. f.

Antimontrioxyd: Über dessen Bildg. neben Kohlenoxyd bei der Einwirkg. von Kohlendioxyd auf metallisches Antimon bei höheren Temperaturen. F. v. Bacho. 115 u. 122—123.

Antimontrisulfid: Untersuchung. über die quantitative Analyse des Antimontrisulfids u. seiner Röstprodukte. Darstellg. von reinem Sb_2S_3. Nachweis, daß die *S*-Bestimmung im Antimontrisulfid bei Gegenwart von Sb_2O_4 ungenaue Resultate gibt u. dieses erst (mittels Al + KOH) reduziert werden muß. Einwirkg. von CO_2 auf fein verteiltes, sowie auf dichtes Sb_2S_3 bei verschiedenen höheren Temperaturen unter Bildg. von SO_2, COS, CO, Schwefel u. Antimonoxysulfiden. Über die Spaltg. des Sb_2S_3 beim Erhitzen im Stickstoffstrom in Sb u. S. F. v. Bacho. 85 u. f.

Apparate: Beschreibg. eines solchen zur Bestimmg. des Schwefels in säurelöslichen Sulfiden, im besonderen von Sb_2S_3. F. v. Bacho. 87—88.

— Verwendg. des in M. f. Ch. 36, 51 (1915) beschriebenen Quarzapparates zur Darstellg. von Thoriumbromid für die Atomgewichtsbestimmg. des Thoriums. O. Hönigschmid u. St. Horovitz 308 u. f.

— Beschreibg. u. Skizze eines Apparates zur titrimetrischen Bestimmg. von Kohlensäure durch Leitfähigkeitsmessg. R. Kremann u. N. Schniderschitsch. 661 u. f.

— Beschreibg. eines solchen zum Überhitzen der Dämpfe bei den Untersuchungg. über die Veränderungg., welche einige unzersetzt vergasbare organische Verbindungen bei ihrer Zerfallstemperatur erleiden. H. Meyer u. A. Hofmann. 682—683.

Arsentrioxyd: Über die Verwendbarkeit seiner alkalischen u. ammoniakalischen Lösg. als Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff bei quantitativen Schwefelbestimmgg. Angabe unbrauchbarer Resultate wegen Verlust an H_2S beim Ansäuern. F. v. Bacho. 89.

r-Asparagin-β-äthylestersäure: Bestimmg. ihrer elektr. Leitfähigkeit bei 25° C (P. Lux). R. Wegscheider. 248.

Äthylbenzol: Über sein Verhalten bei der Überhitzg. seiner Dämpfe u. Nachweis, daß daraus fast ausschließl. Stilben entsteht. H. Meyer u. A. Hofmann. 693—695.

Äthylparabansäure: Angabe, daß der Schmelzp. dieser aus Äthylthioparabansäure durch Entschwefelg. erhaltenen Säure entgegen einer früheren Literaturang. (Chem. Zentralblatt, 1899. II. 805) nicht bei 45° sondern bei 127° liegt u. mit der von Bilz u. Topp (Berl. Ber., 46, 1387) erwähnten Äthylparabansäure vollkommen identisch ist. K. H. Stieger. 649 (Anmerkg. 1 v. R. Andreasch).

Atomgewicht: Bemerkg. über die Unsicherheit des Atomgewichtes für Antimon. F. v. Bacho. 105—106.

— Zur Kenntnis dieses des Urans. O. Hönigschmid u. St. Horovitz. 185 u. f. Siehe auch Uran.

— Revision dieses des Thoriums mittels einer neu ausgearbeit. Bestimmungsmethode u. zwar durch Analyse des Thoriumtetrabromids. Dieselben. 305 u. f. Siehe auch Thorium.

— Bestätig. des von Baxter gefundenen Wertes für Br = 79·916 aus dem in 27 Bestimmgg. gefundenen Verhältnis Ag:Ag Br = 0·574453. Dieselben. 331—332.

— Zur Kenntnis dieses des Joniums. Dieselben. 335 u. f.

Ausfrieren: Beschreibg. einer Methode zur Trennung von Flüssigk. durch Ausfrieren. H. Meyer u. A. Hofmann. 685—686.

Azine: Über die Einwirkg. von Azinen u. Hydrazin auf Chloral- u. Bromalhydrat. G. Knöpfer. 357 u. f.

4-Azophtalsäure: Bildg. aus 4-Nitrophtalsäure durch Erhitzen mit äthylalkoholischem Kali. Überführg. in den Tetramethylester durch Erhitzen mit chlorwasserstoffhältigem Methylalkohol. Darstellg. der Säure durch Reduktion von 4-Nitrophtalsäure mit Natriumamalgam. J. Goldberger. 57 u. 58.

4-Azophtalsäuretetramethylester: Darstellg. durch Veresterung der Säure mit chlorwasserstoffhältigem Methylalkohol. Farbe, Schmelzp., Zus. Angabe, daß dieser mit dem entsprechenden Azoxyester keine Schmelzpunktserniedrigung gibt. J. Goldberger. 57—58.

4-Azoxyphtalsäure: Über ihre Bildg. aus 4-Nitrophtalsäure bezw. 4-Nitrophtalsäurediäthylester durch Einwirkg. von alkoholischem Kali. Eigenschaft., Schmelzp., Zus., Darstellg., Ausb., Überführung durch methylalkoholische Salzsäure in den Tetramethylester. G. Sachs. 53—55 u. J. Goldberger. 58.

4-Azoxyphtalsäuretetramethylester: Darstellg. durch Veresterung der Säure mit chlorwasserstoffhältigem Methylalkohol. Ausb., Schmelzp., Farbe, Löslichk., Zus. G. Sachs. 55 u. J. Goldberger. 58.

— Angabe, daß dieser mit dem entsprechenden Azoester keine Schmelzpunktserniedrigung gibt. J. Goldberger 58.

B.

Bariumhydroxyd: Über Komplexverbindungen dieses mit einigen Zuckeralkoholen (Erythrit, Mannit u. Dulcit). A. Grün. 208 u. f.

Bariumsalze der *p*-Oxytolylsulfondisulfonsäure: Darst., Eig., Krystallf. J. Zehenter. 601—603.

Benzalanilin: Über sein Verhalten bei der Überhitzung seiner Dämpfe u. Nachweis, daß daraus weder Acridin noch Phenanthridin, sondern nur Anilin, Benzonitril, Benzol u. Diphenyl entstehen. H. Meyer u. A. Hofmann. 688 u. 700.

Benzaldehyd: Bildung bei vorsichtiger Oxydation des Stilbens mittels Permanganat. H. Meyer u. A. Hofmann. 695.

— Bildung durch Pyrokondensation aus Benzophenon beim Überhitzen der Dämpfe dieses. Dieselben. 704.

Benzaldehyd-*o*-sulfosäure: Bildung aus ihrem Chlorid beim Kochen mit Wasser (130). Überführung ins Silbersalz (132—133). Einwirkung von Methylalkohol darauf mit negativem Resultat. (133). J. Goldberger. 130—133.

Benzaldehyd-*o*-sulfosäurechlorid: Darst. durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz der Säure, wobei das Chlorid durch einen chlorreicheren Stoff verunreinigt erhalten wird. Schmelzp., Krystallf. (V. v. Lang), Ausbeute, Reindarstellung durch Erhitzen mit Methylalkohol, Zusammensetzung, Überführung durch Kochen mit Wasser in die freie Säure, durch energische Einwirkung von Phosphorpentachlorid in der Hitze und unter Druck in *o*-Chlorbenzalchlorid und *o*-Chlorbenzoesäure. J. Goldberger. 126—132.

Benzaldehyd-*o*-sulfosäuremethylester: Wahrscheinliche Bildung dieses bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Säure. Siedep., Schmelzp., Zus. J. Goldberger. 133.

Benzaldehyd-*o*-sulfosaures Natrium: Reinigung eines technischen Produktes. Krystallf., Krystallwassergehalt, Einw. von Phosphorpentachlorid darauf unter Bildung des Chlorids der Benzaldehyd-*o*-sulfosäure (126—129). Einwirkung von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz unter Bildung des Sulfons der 1-Oxymethylbenzol-2-sulfosäure (133—135). J. Goldberger. 126 u. f.

Benzaldehyd-*o*-sulfosaures Silber: Darst., Zus., Einw. von Jodmethyl darauf unter wahrscheinlicher Bildung des Methylesters. J. Goldberger. 132—133.

β-Benzal-ν-isoamylrhodanin: Darst. durch Kondensation von Benzaldehyd mit ν-Isoamylrhodanin. Lösl., Krystallf., Farbe, Schmelp., Zus. K. H. Stieger. 637.

β-Benzalisothiohydantoin: Darst. durch Kondensation von Isothiohydantoin und Benzaldehyd mittels Eisessig und geschmolzenem Natriumacetat. Identifizierung durch Eig. u. Analyse. K. H. Stieger. 653—654.

Benzanilid: Über sein Verhalten bei der Überhitzung seiner Dämpfe und Nachweis, daß hierbei reichliche Mengen von Phenanthridon gebildet werden. H. Meyer u. A. Hofmann. 701.

Benzerythren: siehe 4, 4'-Dibiphenyl.

Benzol: Über die Konstitutionserforschung des ternären Systems *m*-Kresol-Dimethylanilin-Benzol mittels Messung der inneren Reibung. R. Kremann u. N. Schniderschitsch. 1 u. f.

— siehe auch Innere Reibung.

— Zur Konstitutionserforschung des ternären Systems *m*-Kresol—Anilin—Benzol mittels Messung der inneren Reibung. R. Kremann u. V. Borjanovics. 59 u. f.

— Über das Verhalten dieses bei der Überhitzung seiner Dämpfe u. Nachweis, daß es hierbei unter Diphenylbildung zerfällt. H. Meyer u. A. Hofmann. 684.

— Bildung beim Überhitzen der Dämpfe von Benzalanilin (700), von Diphenylmethan (702), Benzophenon (704). Dieselben. 700 u. f.

Benzonitril: Bildung beim Überhitzen der Dämpfe von Benzalanilin. H. Meyer u. A. Hofmann. 700.

Benzophenon: Über sein Verhalten beim Überhitzen seiner Dämpfe und Nachweis, daß hierbei neben viel unverändertem Benzophenon Benzol und Benzaldehyd erhalten wurden. H. Meyer u. A. Hofmann. 704.

Benzylanilin: Über sein Verhalten bei der Überhitzung seiner Dämpfe und Nachweis, daß daraus außer ein wenig Harz reichlich Acridin entsteht. H. Meyer u. A. Hofmann. 698—699.

Benzylderivat des Aminopentamethyltetramethylenoxyds: Darst. durch Erhitzen des Amins mit Benzylchlorid. Siedep., Eig., Identifizierung durch Überführung ins Pikrat. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 48—49.

Benzylidenbromalhydrazin: siehe Körper $C_9H_7ON_2Br_3$ und Körper $C_9H_8ON_2Br_2$.

Benzylidenchloralhydrazin: siehe Körper $C_9H_7ON_2Cl_3$.

Biphenylenoxyd: Bildung als Hauptprodukt und Darst. durch Pyrokondensation aus Diphenyläther beim Überhitzen der Dämpfe dieses. Identifizierung durch Schmelzpunkt, Pikratbildung u. s. f. H. Meyer u. A. Hofmann. 705.

Blausäure: Bildung als Nebenprodukt neben Carbazol beim Überhitzen der Dämpfe von Diphenylamin. H. Meyer u. A. Hofmann. 705.

Bleisalz der *p*-Oxytolylsulfondisulfonsäure: Darst., Krystallf., Zus. J. Zehenter. 603—604.

Borate, komplexe: Zur Kenntnis dieser, im besonderen über die Konstitution, Darst., Eig. u. dgl. einiger Hexitborate (Mannit, Dulcit, Sorbit mit Li- u. Na-metaborat), die als Additionsverbindungen erkannt wurden. A. Grün. 409 u. f.

Brennesselblätter: Gewinnung von Rohchlorophyll daraus durch Extraktion mit 95prozentigem Alkohol auf der Nutsche. R. Kremann u. N. Schniderschitsch. 670.

Brenzcatechin: siehe Dioxybenzol.

Brom: Bereitung von reinstem — für Zwecke der Atomgewichtsbestimmg. O. Hönigschmid u. St. Horovitz. 313—314.

— Bestätigung des von Baxter gefundenen Wertes für Br = 79.916 aus dem in 27 Bestimmungen gefundenen Verhältnis Ag : Ag Br = 0·574453. Dieselben. 331—332.

Bromal: Überführung in alkoholischer Lösung durch Einwirkung von Hydrazinhydrat in Bromalhydrazin (359) und in wässeriger Lösung durch Einwirkung v. Semicarbazid in Bromalsemicarbazid (360). G. Knöpfer. 359 u. 360. Siehe auch Bromalhydrat.

Bromalhydrat: Einw. von Hydrazinsulfat auf geschmolzenes Bromalhydrat unter Bildung des Körpers $C_4H_2ON_2Br_6$, d. i. Tribromäthylidenbromalhydrazin weniger 2 H (361). Einwirkung von Benzalazin unter Bildg. von $C_9H_7ON_2Br_3$, d. i. Benzylidenbromalhydrazin weniger 2 H (362). Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bromalhydrat in Eisessiglösung unter Bildg. der Verbindung $C_4H_3ON_2Br_5$, d. i. Tribromäthylidenbromalhydrazin weniger HBr (365) u. Einwirkung von Benzalazin unter Bildg. von $C_9H_8ON_2Br_2$, d. i. Benzylidenbromalhydrazin weniger HBr (366—367). G. Knöpfer. 361 u. f.

Bromalhydrazin: Darst. durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bromalhydrat in alkoholischer Lösung. Eig. Verh. beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol. Schmelzp., Zus. G. Knöpfer. 359 u. 360.

Bromalsemicarbazid: Darst. durch Vereinigung der wässerigen Lösungen von Bromalhydrat mit Semicarbazid. Farbe, Krystallf., Schmelzp. Verh. beim Kochen mit Salzsäure. Zus. G. Knöpfer. 360.

Bromoform: Bildg. beim Kochen von Bromalhydrazin mit Wasser oder Alkohol. G. Knöpfer. 359.

Bromopiansäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (N. L. Müller). R. Wegscheider. 220.

— Darst. (289). Veresterung mit Methylalkohol u. Schwefelsäure zu Bromopiansäure-ψ-methylester (290). Bildg. bei der Einwirkung von Brom auf Opiansäure-*n*-methylester (291). Bildg. beim Kochen des *n*-Methylesterdiacetates mit Wasser (294). Überführung durch Äthylalkohol und Schwefelsäure in den ψ-Äthylester und durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz der Säure in den *n*-Äthylester (298). R. Wegscheider u. E. Späth. 289 u. f.

Bromopiansäureanhydrid: Bildg. u. Darst. durch Erhitzen der Acetylbromopiansäure sowie der Bromopiansäure für sich oder gemengt mit Metaphosphorsäure. Krystallf., Schmelzp., Zus. R. Wegscheider u. E. Späth. 296—297.

Bromopiansäure-*n*-äthylester: Darst. durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz der Säure. Schmelzp., Löslkt., Krystallf., Zus. Überführung mittels Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure ins Diacetat. R. Wegscheider u. E. Späth. 298—299.

Bromopiansäure-ψ-äthylester: Darst. durch Veresterung der Säure mit Äthylalkohol u. Schwefelsäure. Schmelzp. R. Wegscheider u. E. Späth. 298.

Bromopiansäure-*n*-äthylesterdiacetat: Darst. durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf den Ester. Eig., Schmelzp., Zus. R. Wegscheider u. E. Späth. 299.

Bromopiansäure-*n*-methylester: Angabe, daß sich dieser aus Methylalkohol besser als aus Benzol umkrystallisieren läßt. Verh. gegen Wasser (289—290). Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure zum Bromopiansäure-*n*-methylesterdiacetat (292—293). Rückbildung aus dem letzteren beim Kochen mit Wasser (294). Nachweis, daß bei länger dauernder Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure Acetylbromopiansäure entsteht (295). R. Wegscheider u. E. Späth. 289 u. f.

Bromopiansäure-ψ-methylester: Bildg. durch Veresterung der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure, Ausbeute. Darst. durch Bromierung des Opiansäure-ψ-methylesters. Identifizierung durch Schmelzp. (290). Bildg. bei der Einwirkung von Brom auf Opiansäure-*n*-methylester in Chloroformlösung (291). Bildg. aus dem *n*-Esterdiacetat beim Kochen mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff (294). Überführung in Acetylbromopiansäure (297). R. Wegscheider u. E. Späth. 290 u. f.

Bromopiansäure-*n*-methylesterdiacetat: Darst. durch Acetylierung des *n*-Esters mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure. Eig., Ausbeute, Krystallf. (V. v. Lang), Zus., Verh. gegen Wasser, Kalilauge und methylalkoholischen Chlorwasserstoff und Nachweis, daß durch letzteren der ψ-Ester gebildet wird. R. Wegscheider u. E. Späth. 292—295.

Brompentamethylorcin: Zersetzung durch Erhitzen mit verdünnter Kalilauge unter Bildg. des Ketons $C_{12}H_{18}O_3$ (551 u. 556). Angaben, daß bei der Reduktion des Brompentamethylorcins mit Zink und Essigsäure Pentamethylorcin zurückgewonnen wird (564). J. Herzig u. F. Wenzel. 551 u. f.

C.

Cadmium: Über die Fällung dieses mit Pyridin als Cadmiumchloriddipyridin und eine darauf fussende gewichtsanalytische Bestimmung des Cadmiums. Angabe einer maßanalytischen Bestimmungsmethode dieses durch Titration des Pyridins in der Doppelverbindung $CdCl_2.2\,C_5H_5N$ unter Anwendung von Patentblau als Indikator. Über die Verwendbarkeit der Pyridinfällung zur Trennung des Cadmiums vom Kupfer. S. Kragen. 391 u. f.

Cadmiumchloridpyridin: Über die Bildg. der Doppelverbindung $CdCl_2$. $2\,C_5H_5N$ bei der Fällung von Cadmiumsalzlösungen mit Pyridin. Löslkt. dieser Verbdg. in Wasser, Alkohol, Äther und Pyridin, sowie in einigen Gemischen dieser Lösungsmittel. Verh. des Doppelsalzes beim Erwärmen und Nachweis, daß es bei 115—120° 1 Molekül Pyridin abspaltet und in Monopyridincadmiumchlorid übergeht. S. Kragen. 391 u. f.

Cadmiumsulfat: Über die Verwendbarkeit seiner ammoniakalischen Lösung als Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff bei quantitativen Schwefelbestimmungen. F. v. Bacho. 88 u. 98.

Calciumhydroxyd: Über eine Komplexverbindg. dieses mit Mannit. Darst. Eig., Ausbeute, Zus. der Calciumhydroxyd-Mannitverbindung. A. Grün. 212—213.

Carbazol: Bildg. als Hauptprodukt und Darst. durch Pyrokondensation aus Diphenylamin beim Überhitzen der Dämpfe dieses. Identifizierung durch Eig. u. Schmelzp. H. Meyer u. A. Hofmann. 705.

Chloralhydrat: Einwirkung von Hydrazinhydrat darauf in Eisessiglösung unter Bildg. des Körpers $C_4H_2ON_2Cl_6$, d. i. Trichloräthylidenchloralhydrazin weniger 2 H (364). Einwirkg. von Benzalazin darauf in Eisessiglösung unter Bildg. des Körpers $C_9H_7ON_2Cl_3$, d. i. Benzylidenchloralhydrazin weniger 2 H (366). G. Knöpfer. 364 u. 366.

***o*-Chlorbenzalchlorid:** Bildg. neben *o*-Chlorbenzoesäure bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Chlorid der Benzaldehyd-*o*-sulfosäure in der Hitze und unter Druck. Siedep., Zus. J. Goldberger. 130—132.

***o*-Chlorbenzoesäure:** Bildg. neben *o*-Chlorbenzalchlorid bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Chlorid der Benzaldehyd-*o*-sulfosäure in der Hitze und unter Druck. Löslkt., Schmelzp., Zus. J. Goldberger. 130—132.

Chlorophyll: Über die Löslkt. von Kohlensäure in Chlorophyllösungen. Nachweis, daß weder im Lichte noch im Dunkeln eine Addition von Kohlensäure durch Chlorophyll in homogener, alkoholischer Lösung in analytisch nachweisbarem Betrage stattfindet und daß auch durch kolloidales, in zirka 45prozentigem Alkohol aufgeschwemmtes Chlorophyll eine Adsorption von Kohlensäure nicht stattfindet. Darst. von Rohchlorophyll aus Brennesselblättern. R. Kremann u. N. Schniderschitsch. 659 u. f.

β-Chrysensäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (P. Lux.) R. Wegscheider. 247.

Chrysodiphensäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (P. Lux.) R. Wegscheider. 248.

Cracken: Gewinnung dieses aus dem sog. roten Pech nach Claudy u. Fink (M. f. Ch., 21, 130 [1900]) und Identifizierung durch Eig. u. Schmelzp. Angabe, daß der Mischschmelzpunkt dieses mit gleichhoch schmelzenden Diphenylbiphenyl starke Depression zeigt,

somit nicht identisch sein kann damit, bzw. mit Benzerythren. Nachweis, daß die gelbe Farbe des sog. Crackens durch hartnäckig anhaftende, färbende Verunreinigungen bedingt ist. Entfärbung u. Reinigung sowie Erhöhung des Schmelzpunktes mittels Brom u. Nachweis, daß der so erhaltene weiße Körper nach Schmelzp. u. Analyse als Picen anzusprechen ist, somit das sog. Cracken verunreinigtes Picen ist. Identifizierung durch Überführung in Dibrompicen u. in Picenchinon. H. Meyer u. A. Hofmann. 715—719.

Cyklopentadien: Über sein Verhalten beim Überhitzen seiner Dämpfe und Angabe, daß hierbei nur amorphe, nicht näher untersuchte Substanzen, jedoch im Gegensatz zu Weger (Ztschr. f. angew. Ch., 22, 344) nicht einmal Spuren von Naphtalin erhalten werden konnten. H. Meyer u. A. Hofmann. 714—715.

D.

Dampfdruckkurven: Über den Zusammenhang der Mischungswärmen und Dampfdruckkurven binärer Systeme. Nachweis, daß die Dolezalek'sche Berechnung (Zeitschr. f. phys. Chemie, 64, 727 u. f. [1908]) der wahren Molbrüche aus den negativen Abweichungen der Dampfdruckkurven auch bei Berücksichtigung des strengen van Laar'schen Dampfdruckformeln zurecht bestehen und ebenso die aus dem positiven Verlauf der Dampfdruckkurven erschlossene Assoziation des Tetrachlorkohlenstoffes, wobei jedoch die Dolezalek'schen Werte um etwa ein Viertel ihres Wertes zu vermindern sind. R. Kremann. 369 u. f.

Diacetyl-*p*-oxytolylsulfon: Darst. aus dem Sulfon durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Krystallf., Schmelzp., Zus. J. Zehenter. 592.

Diaminooxy-tertiärbutyltoluol: Darst. seines Chlorhydrates durch Verseifg. des Acetylierungsproduktes des 2, 4, 6-Triamino-3-tertiär-butyl-1-methylbenzols mit Salzsäure. Krystallf., Zersetzungsp., Eigensch., Zus. J. Herzig u. F. Wenzel. 572—573.

Diaminooxyxylolchlorhydrat: Bildung neben Triaminoxylolchlorhydrat und Triaminotertiärbutylxylolchlorhydrat bei der Reduktion des 2, 4, 6-Trinitrotertiärbutylxylols mit Zinn und Salzsäure. Eigensch., Zusammens., Krystallf. Acetylierung mit Essigsäureanhydrid zu einem Pentaacetyldiaminooxyxylol. J. Herzig u. F. Wenzel. 577—579.

2, 2'-Dianthrachinonyl: Wahrscheinliche Bildung durch Pyrokondensation aus Anthrachinon beim Überhitzen der Dämpfe dieses. Farbe, Krystallf., Schmelzp., Löslichk. H. Meyer u. A. Hofmann. 713 bis 714.

Dianthryl: Bildung durch Pyrokondensation aus Anthracen beim Überhitzen der Dämpfe dieses. Identifizierung durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt, sowie durch Überführen in Mesonaphtodianthron. H. Mayer u. A. Hofmann. 713.

Diäthylphenylthioharnstoff: Darst. durch Einwirkg. von Diäthylamin auf Phenylsenföl in alkoholischer Lösung. Einwirkg. von Cyangas darauf unter Bildung eines nicht identifizierten Körpers, der bei der Vacuumdestillation als greifbares Zersetzungsprodukt Sulfocarbanilid liefert. Nachweis, daß dieser Thioharnstoff für sich destilliert, keine Zersetzg. erleidet. K. H. Stieger. 649—650.

Dibenzaldulcit: Darst. durch Kondens. von Dulcit mit Benzaldehyd und zwar ohne Kondensationsmittel. Eigensch., Schmelzp., Zus. A. Grün. 417—418.

Dibenzamid: Über die Darst. einiger Triazole aus Dibenzamid, Semicarbazid- und Hydrazinsalzen und Nachweis, daß diese Reaktion in alkoholischer oder essigsaurer Lösung nicht erfolgt, sondern erst beim Zusammenschmelzen der entsprechenden Komponenten, jedoch nicht eine Variation der in Gazz. Chim. ital., 24, II, p. 222; 26, II, p. 413 angeführten Pellizzari'schen Reaktion vorstellt. H. Wolchowe. 473 u. f.

Dibenzoyl-*p*-oxytolylsulfon: Bildung beim Schütteln des Sulfons mit Natronlauge und Benzoylchlorid. Löslichk., Krystallf., Schmelzp., Zus. J. Zehenter. 596—597.

Dibenzyl: Bildung durch Pyrokondensation aus Toluol beim Überhitzen seiner Dämpfe. H. Meyer u. A. Hofmann. 685.

— Über sein Verhalten bei der Überhitzung seiner Dämpfe und Nachweis, daß daraus neben Stilben und kleinen Mengen Toluol in reichlicher Menge Anthracen entsteht (aus intermediär gebildetem Dihydroanthracen). Dieselben. 695—697.

4, 4'-Dibiphenyl: Angabe, daß sich dieses in reinem Zustande in konzentr. Schwefelsäure nicht mit grüner Farbe, sondern farblos löst. H. Meyer u. A. Hofmann. 722.

Dibrom-*p*-oxytolylsulfon: Bildung bei der Einwirkung von Brom auf das Sulfon, Krystallf., Schmelzp., Zus. J. Zehenter. 597—598.

Dibrompicen: Darst. aus gereinigtem sogen. Cracken zur Identifizierung dieses mit Picen. Schmelzp., Analyse. H. Meyer u. A. Hofmann. 717—718.

Dibromtetramethylorcin: Angabe, daß bei der Reduktion dieses mit Zink und Essigsäure Tetramethylorcin zurückgewonnen wird. J. Herzig u. F. Wenzel. 563.

Dichlormethyl-5-bromoxindol: Bildung bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf 1-Methyl-5-bromisatin in der Hitze. Aussehen, Zus. Verhalten beim Erhitzen. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 27 u. 32—33.

Dichlormethyloxindol: Verhalten gegen Wasser und gegen Kalilauge in der Kälte, sowie beim Kochen, wobei in letzterem Falle Umwandlung in N-Methylisation erfolgt. Über die Struktur dieses aus N-Methylisatin durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid erhaltenen Dichlorids. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 26—27 u. 31—32.

Di-diphenyltriazolsilber: Darst., Krystallf., Schmelz- u. Zersetzungsp., Zusammensetzung. H. Wolchowe. 478.

Di-Dulcit-Bariumhydroxyd: Darst., Eigensch., Zusammens. A. Grün. 213.

Dihydroanthracen: Über dessen Bildung durch Pyrokondensation aus Dibenzyl beim Überhitzen der Dämpfe dieses. Über sein Verhalten beim Überhitzen seiner Dämpfe und Nachweis, daß daraus leicht und glatt Anthracen entsteht. H. Meyer u. A. Hofmann. 696—697.

Diisoamylparabansäure: Darst. durch Entschwefeln der entsprechenden Thioparabansäure mittels Silbernitrat. Eigensch. K. H. Stieger. 645 bis 646.

Diisoamylthioharnstoff: Überführung durch Einwirkung von Cyangas ins Cyanid und durch Verseifg. dieses mittels Salzsäure in Diisoamylthioparabansäure. K. H. Stieger. 645.

Diisoamylthioparabansäure: Darst. durch Einwirkung von Cyangas auf Diisoamylthioharnstoff in alkoholischer Lösung und Verseifg. des entstandenen Cyanids mit Salzsäure. Löslichk., Eigensch., Überführg. durch Entschwefelung mit Silbernitrat in Diisoamylparabansäure. K. H. Stieger. 645.

Di-Mannit-Bariumhydroxyd: Darst., Löslichk., Verhalten an der Luft, Zus., Krystallwassergehalt, optisches Drehungsvermögen. A. Grün. 210—211 u. 215.

Di-Mannit-Lithiummetaborat: Darst. aus Mannit, Borsäure und Lithiumcarbonat. Eigensch., Löslichk., Analyse u. Zus. A. Grün. 413 bis 414.

Di-Mannit-Strontiumhydroxyd: Darst., Eigensch., Zusammenstzg., optisches Drehungsvermögen. A. Grün. 211—212 u. 216.

Dimesityl: Bildung durch Pyrokondensation aus Mesitylen bei länger dauerndem Überhitzen der Dämpfe dieses. Identifizierung durch Schmelzp., Eigensch. u. Analyse. H. Meyer u. A. Hofmann. 692 bis 693.

β-Dimethyl-*p*-aminobenzal-ν-isoamyl-rhodanin: Darstg. durch Kondensation von ν-Isoamylrhodanin mit Dimethyl-*p*-aminobenzaldehyd. Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus. K. H. Stieger. 639.

4-Dimethylamino-*i*-phtal-1-methylestersäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (A. Klemenc.) R. Wegscheider. 228.

4-Dimethylamino-i-phtal-3-methylestersäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (A. Klemenc). R. Wegscheider. 228.

4-Dimethylamino-i-phtalsäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (N. L. Müller). R. Wegscheider. 228.

2-Dimethylaminoterephtal-1-methylestersäure: Best. ihrer elektrischen Leitfähigk. bei 25° C. (N. L. Müller) u. Nachw., daß sich diese mit der Zeit verändert. R. Wegscheider. 233.

Dimethylaminoterephtal-4-methylestersäure: Best. ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (N. L. Müller u. A. Klemenc.) R. Wegscheider. 234.

Dimethylaminoterephtalsäure: Best. ihrer elektrischen Leitfähigk. bei 25° C. (N. L. Müller.) R. Wegscheider. 232.

Dimethylanilin: Über die Konstitutionserforschung des ternären Systems *m*-Kresol-Dimethylanilin-Benzol mittels Messung der inneren Reibung. R. Kremann u. N. Schniderschitsch. 1. u. f.

— siehe auch Innere Reibung.

2, 6-Dimethylanthracen: Bildg. durch Pyrokondensation aus Paraxylol, bezw. aus dem daraus primär entstehenden *p*-Dixylyl beim länger dauernden Erhitzen seiner Dämpfe zur hellen Rotglut. Identifizierung durch Schmelzp., Eigensch. u. chemisches Verhalten. H. Meyer u. A. Hofmann. 697.

***p, p*-Dimethyldibenzyl:** siehe *p*-Dimethylstilben.

Dimethylisobutylphloroglucin: Nachw., daß dies bei der Hydrolyse des 2, 4, 6-Triaminotertiärbutylxylolchlorhydrates nicht entsteht, sondern unter Abspaltung der tertiären Butylgruppe Dimethylphloroglucin gebildet wird. J. Herzig u. F. Wenzel. 583.

***p*-Dimethyloxysulfobenzid:** Siehe Paraoxytolylsulfon.

2, 4-Dimethylpentan-2, 4-diol-1-säure: Über die Einwirkg. von Magnesiumphenylbromid auf das Lacton dieser Säure nach Grignards Verfahren unter Bildung des 5, 5-Diphenyl-2, 4-Dimethylpentan-2, 4, 5-triols. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 41.

Dimethylphloroglucin: Bildg. bei der Hydrolyse des 2, 4, 6-Triaminotertiärbutylxylolchlorhydrates unter Abspaltung der tertiären Butylgruppe statt des erwarteten Dimethylisobutylphloroglucins. Eigenschaften, Schmelzp., Zus. Überführung in Triacetyldimethylphloroglucin und in Dimethylphloroglucinmethylester. J. Herzig u. F. Wenzel. 583 bis 584.

Dimethylphloroglucinmethylester: Darst. zur Identifizierung des Dimethylphloroglucins. Schmelzp., Siedep., Zus. J. Herzig u. F. Wenzel. 584.

***p*-Dimethylstilben:** Bildung durch Pyrokondensation aus *p*-Xylol beim Überhitzen der Dämpfe dieses auf die Temperatur von Gelbglut. Identifizierung durch Schmelzp., Oxydation zu Paratoluylsäure u. Überführg. ins Bromid. H. Meyer u. A. Hofmann. 691.

Dinaphthyl: Bildung durch Pyrokondensation aus Naphtalin beim Überhitzen seiner Dämpfe und Nachweis, daß bei dunkler Rotglut in der Hauptmenge β, β-Dinaphthyl, bei heller, rotgelber Glut α, α-Dinaphthyl erhalten wird; Angabe, daß Umlagerungsversuche der beiden Isomeren durch Glühen erfolglos blieben. Trennungsmethode u. Identifizierung der beiden Isomeren. Angabe, daß das von Smith (Journ. Chem. Soc. London 32, 559 u. 35, 227) beschriebene α, β-Dinaphthyl im wesentlichen verunreinigtes α, α-Dinaphthyl ist. H. Meyer u. A. Hofmann. 709—710.

α-Dinaphthylamin: Über sein Verhalten beim Überhitzen seiner Dämpfe und Angabe, daß hierbei unter intensiver Ammoniakentwicklung als Hauptprodukt Naphtalin entsteht. H. Meyer u. A. Hofmann. 706.

Dinitrobenzol: Ermittlung der Zustandsdiagramme der binären Systeme der drei isomeren Dinitrobenzole mit α- und β-Naphthylamin. Tabellarische und kurvenmäßige Darstellung der Versuchsergebnisse. R. Kremann u. G. Grasser. 728, 729 u. 737—742.

— Ermittlung der Dissoziationsgrade der Verbindungen von *m*- und *p*-Dinitrobenzol mit Naphtalin, α- und β-Naphthylamin und Anilin im Schmelzfluß. Dieselben. 763 u. f.

5, 6-Dinitro-2, 3-dimethoxybenzoesäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (N. L. Müller). R. Wegscheider. 243.

Dinitro-*p*-oxytolylsulfon: Bildung bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf das Sulfon in der Wärme. Krystallf., Löslichk., Schmelzp., Zus. J. Zehenter. 598.

1, 2, 4-Dinitrophenol: Ermittlung der Zustandsdiagramme der binären Systeme dieses und α- bezw. β-Naphthylamin. Tabellarische und kurvenmäßige Darstellung der Versuchsergebnisse. R. Kremann u. G. Grasser. 734 u. 751—753.

— Ermittlung der Dissoziationsgrade von Verbindungen dieses mit Naphtalin, α- und β-Naphthylamin und Anilin im Schmelzfluß. Dieselben. 763 u. f.

1, 2, 4-Dinitrotoluol: Ermittlung der Zustandsdiagramme der binären Systeme dieses und α- bezw. β-Naphthylamin. Tabellarische und kurvenmäßige Darstellung der Versuchsergebnisse. R. Kremann und G. Grasser. 730 u. 742—743.

— Ermittlung der Dissoziationsgrade von Verbindungen dieses mit Naphtalin und α-Naphtylamin im Schmelzfluß. Dieselben. 763 u. f.

Dioxindol: Über Derivate dieses und des Isatins. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 25 u. f.

Dioxybenzol: Ermittlung der Zustandsdiagramme der binären Systeme der drei isomeren Dioxybenzole und β-Naphthylamin. Tabellarische und kurvenmäßige Darstellung der Versuchsergebnisse. R. Kremann u. W. Csanyi. 755 u. f.

Di-*p*-oxyphenylparabansäure: Darstellung durch Entschwefelung der entsprechenden Thioparabansäure mittels Silbernitrat. Farbe, Krystallform, Löslichk., Verhalten beim Erhitzen, Zus. K. H. Stieger. 646—647.

Di-*p*-oxyphenylthioharnstoff: Überführung in alkoholischer Lösung durch Einleiten von Cyangas ins Cyanid und durch Verseifung dieses mit Salzsäure in Di-*p*-oxyphenylthioparabansäure. K. H. Stieger. 646.

— Überführung durch trockenes Zusammenschmelzen mit Chloressigsäure in Di-*p*-oxyphenylthiohydantoin. Derselbe. 654.

Di-*p*-oxyphenylthiohydantoin: Darst. durch trockenes Zusammenschmelzen von Di-*p*-oxyphenyl-thioharnstoff mit Chloressigsäare, Krystallform,

Farbe, Schmelzp., Löslichk. chemisches Verhalten, Zus. K. H. Stieger. 654—655.

Di-*p*-oxyphenylthioparabansäure: Darst. durch Einwirkung von Cyangas auf Di-*p*-oxyphenylthioharnstoff in alkoholischer Lösung u. Verseifung des entstandenen Cyanids mit Salzsäure. Farbe, Krystallform, Löslichkeit, Verhalten beim Erhitzen, Zus. Überführung durch Entschwefeln mit Silbernitrat in Di-*p*-oxyphenylparabansäure. K. H. Stieger. 646.

Diparatoluylamid: Über die Darst. einiger Triazole aus Diparatoluylamid u. Semicarbazid- u. Hydrazinsalzen durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Komponenten. H. Wolchowe. 473 u. f., besonders 485—486.

Diphenanthryl: Wahrscheinliche Bildung aus Phenanthren bei längerem Überhitzen der Dämpfe dieses. Farbe, Krystallform, Schmelzpunkt. H. Meyer u. A. Hofmann. 712—713.

Diphenyl: Bildung beim Überhitzen der Dämpfe von Benzalanilin. H. Meyer u. A. Hofmann. 700.

— Über sein Verhalten beim Überhitzen seiner Dämpfe und Nachweis, daß bei Rotglut 4, 4'-Diphenylbiphenyl entsteht. Dieselben. 711.

Diphenylamin: Uber sein Verhalten beim Uberhitzen seiner Dämpfe und Nachweis, daß hierbei neben etwas Blausäure Carbazol erhalten wird. H. Meyer u. A. Hofmann. 705.

Diphenyläthenylamidin: Bildung als Hauptprodukt durch Pyrokondensation aus Acetanilid beim Uberhitzen der Dämpfe dieses. Identifizierung durch Schmelzunkt u. Überführung ins Chlorhydrat u. Chloroplatinat. H. Meyer u. A. Hofmann. 707.

Diphenyläther: Über sein Verhalten beim Überhitzen seiner Dämpfe u. Nachweis, daß hierbei neben etwas Phenol hauptsächlich Biphenylenoxyd erhalten wird. H. Meyer u. A. Hofmann. 705.

— Über dessen Verwendbarkeit als Lösungsmittel. Dieselben. 713.

4, 4'-Diphenylbiphenyl: Bildung durch Pyrokondensation aus Diphenyl beim Überhitzen der Dämpfe dieses auf Rotglut. Identifizierung durch Schmelzpunkt, Krystallform u. Analyse. H. Meyer u. A. Hofmann. 711.

— Nachweis durch Depression des Mischungsschmelzpunktes, daß dies mit dem nach Claudy u. Fink (M. f. Ch. 21, 130 [1900]) gewonnenen Cracken nicht identisch ist. Dieselben. 715.

5, 5-Diphenyl-2, 4-dimethylpentan-2, 4, 5-triol: Bildg. dieses bei der Einwirk. von Magnesiumphenylbromid auf das Lacton der 2, 4-Dimethylpentan-2, 4-diol-1-säure nach Grignards Verfahren; Siedep., Eigenschaften, Zusammensetzung. Überführg. durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in den tertiären Alkohol $C_{19}H_{22}O_2$ der Tetrahydrofuranreihe. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 37 u. 41.

Diphenylenmethan: siehe Fluoren.

Diphenylmethan: Über sein Verhalten bei der länger dauernden Überhitzung seiner Dämpfe u. Nachweis, daß hierbei neben Benzol, Toluol,

Anthracen u. wenig Harz in der Hauptmenge Fluoren sich bildet. H. Meyer u. A. Hofmann. 702—703.

3, 5-Diphenyl-1, 2, 4-triazol: Angabe, daß dies aus Dibenzamid u. Semicarbazidhydrochlorid in essigsaurer Lösg. nicht entsteht, dagegen beim Zusammenschmelzen der beiden in befriedigender Ausbeute neben Hydrazodicarbonamid erhalten wird. Eigensch., Krystallf., Zusammensetzg., Identifizg. durch Überfg. ins entsprechende Acetyldiphenyltriazol, in Diphenyltriazolsilber u. Di-Diphenyltriazolsilber. H. Wolchowe. 475—478.

3, 5-Diphenyl-1, 2, 4-triazolsilber: Darst. aus dem Triazol u. Silbernitrat, Eigensch., Löslichkt., Schmelz- u. Zersetzp., Zusammensetzg. H. Wolchowe. 477—478.

Diphenyltrimethylaminotetramethylenoxyd: Siehe Trimethyldiphenylaminotetramethylenoxyd.

Dipyridincadmiumchlorid: siehe Cadmiumchloridpyridin.

Dissoziation: Vergleichende Bestimmung der Dissoziationsgrade einiger additioneller Verbindgg. im Schmelzfluß. Siehe Lösungsgleichgewichte.

Dissoziation, elektrolytische: Bestätigung der Gesetze der zweistufigen Dissoziation an einer Anzahl von organischen Säuren u. a. auch an einer Sulfocarbonsäure. R. Wegscheider. 219 u. f.

— Über die stufenweise Dissoziation zweibasischer Säuren, im besonderen Ergänzung der früher (M. f. Ch. 23, 599 [1902] u. 26, 1235 [1905]) angegebenen Verfahren zur Berechnung beider Dissoziationsstufen aus der Leitfähigkeit durch verbesserte, strengere Formeln u. Angabe eines Rechenverfahrens, bei dem zuerst die Konstante der zweiten Dissoziationsstufe aus den Beobachtungen bei großer Verdünnung u. erst aus dieser die Konstante der ersten Stufe berechnet wird. Derselbe. 251 u. f.

— Über die elektrolytische Dissoziation dreibasischer Säuren u. ihrer Estersäuren; im besonderen Ableitung von Beziehungen zwischen den beobachtbaren Gesamtdissoziationskonstanten der drei Dissoziationsstufen unsymetrischer dreibasischer Säuren u. den Konstanten der wirklich auftretenden Dissoziationen u. ferner unter Zugrundelegung der Ostwald'schen Faktorenregel Beziehungen zwischen den Dissoziationskonstanten dreibasischer Säuren u. ihrer Methyl- oder Äthylestersäuren u. Prüfung der letzteren an Beobachtungen mit-Trimellithsäure u. ihren Methylestersäuren. Derselbe. 261 u. f.

Dissoziationskonstante: siehe Leitfähigkeit, elektrische u. Dissoziation, elektrische.

***o*-Ditolyl:** Darstellung aus *o*-Jodtoluol durch Erhitz. dieses mit Kupfer Siedep., Schmelzp. Über sein Verhalten bei der Überhitzung seiner Dämpfe u. Nachw., daß hierbei Phenanthren entsteht. H. Meyer u. A. Hofmann. 712.

p-**Ditolyl:** Bildg. durch Pyrokondensation beim Überhitzen von Toluoldämpfen. H. Meyer u. A. Hofmann. 690.

Di-*p*-tolyloxyd: Wahrscheinliche Bildg. dieses als Nebenprodukt neben Paraoxytolylsulfon bei der Einwrkg. von Vitriolöl auf überschüssiges *p*-Kresol. Schmelzp., Löslkt., Krystallf., Glanz, Sublimierbarkeit, Zusammensetzg., Konstitution. J. Zehenter. 587—589.

3, 5-Di-*p*-tolyl-1, 2, 4-triazol: Darst. durch Zusammenschmelzen von Di-*p*-toluylamid u. Semicarbazidhydrochlorid. Krystallf., Schmelzp., Zusammensetzg., Überfhrg. ins Acetylderivat mittels Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid. H. Wolchowe. 485—486.

p-**Dixylyl:** Bildg. durch Pyrokondensation aus *p*-Xylol beim Überhitz. der Dämpfe dieses auf die Temperatur von heller Rotglut. Identifizierung durch Eigensch., Krystallf., Schmelzp., Siedep. u. Zusammensetzg. (690—691). Nachw., daß durch längeres Erhitzen seiner Dämpfe zur hellen Rotglut 2, 6-Dimethylanthracen gebildet wird (697). H. Meyer u. A. Hofmann. 690—691 u. 697.

Drehungsvermögen, optisches: siehe Optisches Drehungsvermögen.

Dulcit: Über eine Komplexverbindung dieses mit Bariumhydroxyd. A. Grün. 213.

— Gewinnung aus Milchzucker durch Spaltung dieses u. Reduktion der entstandenen Galaktose. Überfhrg. zum Zwecke der Reinigung in Dibenzaldulcit durch Kondensation mit Benzaldehyd u. zwar ohn Kondensationsmittel. Identifizierung. Überfhrg. in Tri-Dulcit-Natriummetaborat. A. Grün. 417—418.

E.

Energieänderungen binärer Systeme: siehe Innere Reibung, Mischungswärme u. Dampfdruckkurven.

Erdalkalien: Über einige Komplexverbindungen ihrer Hydroxyde u. einiger Salze mit Zuckeralkoholen (Erythrit, Mannit u. Dulcit). Nachw., daß das optische Drehungsvermögen z. B. von Mannitlösungen durch die gleichzeitige Gegenwart von Erdalkalihydroxyden verstärkt wird, durch Erdalkalisalze ($BaCl_2$, $Sr(NO_3)_2$ u. $Ca(NO_3)_2$ dagegen vernichtet wird. A. Grün. 207 u. f.

Erythrit: Über eine Komplexverbindung dieses mit Bariumhydroxyd. A. Grün. 208—209.

Essigsäure: Bildg. als Nebenprodukt neben Diphenyläthenylamidin beim Überhitzen der Dämpfe von Acetanilid. H. Meyer u. A. Hofmann. 707.

F.

Fluoren: Bildg. als Hauptprodukt durch Pyrokondensation aus Diphenylmethan beim Überhitzen seiner Dämpfe. Identifizierung. — Angabe,

daß das von Carnelley (Journ. Chem. Soc. London 37, 708 [1880]) beschriebene γ-Methylendiphenyl als Fluoren anzusprechen ist. H. Meyer u. A. Hofmann. 702—704.

Folgereaktionen: Zur Kenntnis dieser; im besonderen über die Methode der experimentellen Untersuchung und die Messung von Folgereaktionen mit einer, und zwar analysierbaren Zwischenstufe. A. Skrabal. 137 u. f.

G.

Glykol, ungesättigtes $C_9H_{18}O_2$: Bildg. bei der Einwirkg. von Magnesiummethyljodid auf das ungesättigte Lacton $C_7H_{10}O_2$. Überführg. durch Anhydrisierung mittels Schwefelsäure in das ungesättigte Oxyd $C_9H_{16}O$. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 38—39 u. 45.

H.

Halogensauerstoffverbindungen: Zur Kenntnis solcher; im besonderen über die Kinetik der Jodatbildung aus Hypojodit bei geringer Jodidkonzentration. A. Skrabal u. R. Hohlbaum. 191 u. f. Siehe auch Jodation.

— Zur Kenntnis dieser, im besonderen über die Kinetik der Jodatbildung aus Jod neben Trijodion. A. Skrabal u. J. Gruber. 535 u. f. Siehe auch Jodation.

Hexaacetyltriaminoxylol: Bildg. bei der Acetylierung des Triaminoxylolchlorhydrates mit Essigsäureanhydrid, Aussehen, Krystallf., Schmelzp., Löslichkt., Zusammens., Verseifg. mit Salzsäure zum Triaminoxylolchlorhydrat. J. Herzig u. F. Wenzel. 580—582.

Hexitborate: siehe Borate, komplexe.

Hydrazin: Über die Einwirkg. von Hydrazin u. Azinen auf Chloral- u. Bromalhydrat. G. Knöpfer. 357 u. f.

Hydrazodicarbonamid: Bildg. neben 3, 5-Diphenyl-1, 2, 4-triazol beim Zusammenschmelz. von Dibenzamid u. Semicarbazidhydrochlorid. Ausbeute, Krystallf., Schmelzp., Zusammenstzg. H. Wolchowe. 476.

Hydrochinon: Siehe Dioxybenzol.

Hydrolyse: Über wässerige Ammoncarbonatlösgg. u. über Hydrolyse im allgemeinen. R. Wegscheider. 425 u. f. Siehe auch Ammoniumcarbonat.

Hypojodition: Über die Kinetik der Jodatbildg. in Hypojoditlaugen bei kleiner Jodionkonzentration u. Nachw., daß die Geschwindigkeit der Jodatbildg. der zweiten Potenz der Hypojoditkonzentration direkt proportional ist. A. Skrabal u. R. Hohlbaum. 191 u. f. Siehe auch Jodation.

I.

Innere Reibung: Messung dieser des binären Systems *m*-Kresol-Dimethylanilin u. des ternären Sytems *m*-Kresol-Dimethylanilin-Benzol zum Zwecke seiner Konstitutionserforschung u. Nachw., daß sich der Charakter der Reibungskurven durch Temperatursteigerung u. isotherme Verdünnung mit Benzol gleichsinnig ändert, was durch chemische Reaktion im System erklärt wird. Tabellarische u. kurvenmässige Darstellung der Versuchsergebnisse. R. Kremann u. N. Schniderschitsch. 1 u. f.

— Desgleichen betreffend die binären Systeme Benzol-*m*-Kresol, Benzol-Anilin, *m*-Kresol-Anilin und das ternäre System *m*-Kresol-Anilin-Benzol. R. Kremann u. V. Borjanovics. 59 u. f.

Ionium: Zur Kenntnis seines Atomgewichtes; im besonderen Bestimmung des Atomgewichtes eines Thor-Ioniumgemisches, das aus Uranerzrückständen von St. Joachimsthal isoliert, vollkommen gereinigt u. spektroskopisch wie chemisch untersucht wurde u. sich in dieser Beziehung mit den reinsten Fraktionen des gewöhnlichen Thoriums als vollkommen identisch erwiesen hatte. Überführg. in Thor-Ionium-Bromid, das im Dunkeln intensiv blauviolett leuchtet u. stärkere Aktivität zeigt als gewöhnliches Thoriumbromid. Aus den Atomgewichten berechnete sich der Ioniumgehalt zu etwa 30 %. O. Hönigschmid u. St. Horovitz. 335 u. f.

— Berechnung der mittleren Lebensdauer des Ioniums aus den Hönigschmid'schen Atomgewichtsbestimmungen des Thor-Ionium-Isotopengemenges u. Strahlungsmessungen. Bestimmung der Reichweite der α-Strahlen des Ioniums. Ermittlung des Verhältnisses von Ionium u. Thorium (Thorisotope) zu Uran in der St. Joachimsthaler Pechblende. St. Meyer. 347 u. f.

Isatin: Über Derivate dieses u. des Dioxindols. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 25 u. f.

— Überführg. durch Reduktion mit Zinkstaub u. Essigsäure in Isatyd. Dieselben. 29.

— Methylierung mittels Dimethylsulfat in Gegenwart von wässerigem Kali zu 1-Methylisatin. Dieselben. 26 u. 30.

Isatyd: Darst. aus Isatin durch Reduktion mit Zinkstaub u. Essigsäure, Ausbeute. Acetylierung mit Essigsäureanhydrid zu Tetraacetylisatyd. M. Kohn u. A. Osersetzer. 25, 26 u. 29.

Isoamyldithiocarbaminsaures Kalium: Darst. aus Isoamylamin, Kalilauge u. Schwefelkohlenstoff. Einwirk. von Monochloressigsäureäthylester darauf unter Bildg. von *v*-Isoamylrhodanin. K. H. Stieger. 635—636.

— — Einwirk. von Chlorkohlensäureäthylester darauf unter Bildg. von Isoamylsenföl. Derselbe. 640.

Isoamylparabansäure: Darst. durch Entschwefeln der Isoamylthioparabansäure mit Silbernitrat. Farbe, Glanz, Krystallf., Löslichkt., Schmelzp., Zusammenstzg. K. H. Stieger. 642—643.

Isoamylphenylparabansäure: Darst. durch Entschwefeln der entsprechenden Thioparabansäure mit Silbernitrat. Farbe, Krystallf., Schmelzp., Löslichkt., Zusammensetzg. K. H. Stieger. 644—645.

Isoamylphenylthioharnstoff: Überführg. in alkoholischer Lösg. mittels Cyangas ins Cyanid u. durch Verseifg. dieses mit Salzsäure in die Isoamylphenylthioparabansäure. K. H. Stieger. 643.

Isoamylphenylthioparabansäure: Darst. durch Einwirkg. von Cyangs auf Isoamylphenylthioharnstoff in alkoholischer Lösg. u. Verseifg. des entstandenen Cyanids mit Salzsäure. Farbe, Krystallf., Löslkt., Schmelzp., Zusammenstzg. Überführg. in Isoamylphenylparabansäure durch Entschwefeln mit Silbernitrat. K. H. Stieger 644.

ν-Isoamylrhodanin: Darst. durch Einwirkg. von Monochloressigsäureäthylester auf das Kaliumsalz der Isoamyldithiocarbaminsäure. Siedep., Farbe, Geruch, Zusammensetzg. (635—636). Kondensation mit Benzaldehyd zu β-Benzal-ν-isoamylrhodanin (637), mit Salicylaldehyd zu β-*o*-Oxybenzal-ν-isoamylrhodanin (637), mit *p*-Oxybenzaldehyd zu β-*p*-Oxybenzal-ν-isoamylrhodanin (638), mit Anisaldehyd zu β-*p*-Methoxybenzal-ν-isoamylrhodanin (638), mit *p*-Nitrobenzaldehyd zu β-*p*-Nitrobenzal-ν-isoamylrhodanin (639), mit Dimethyl-*p*-aminobenzaldehyd zu β-Dimethyl-*p*-aminobenzal-ν-isoamylrhodanin (639), mit Piperonal zu β-Methylen-3, 4-dioxybenzal-ν-isoamylrhodanin (639). K. H. Stieger. 635—639.

Isoamylsenföl: Darst. durch Einwirkg. von Chlorkohlensäureäthylester auf isoamyldithiocarbaminsaures Kalium. Farbe, Siedep., Geruch, Zusammensetzg. K. H. Stieger. 640—641.

— Überführg. durch Einwirkg. von *p*-Toluidin in alkoholischer Lösg. in Isoamyl-*p*-tolylthioharnstoff. Derselbe. 647.

Isoamylthioharnstoff: Überführg. in alkoholischer Lösg. mittels Cyangas ins Cyanid u. durch Verseifg. dieses mit Salzsäure in Isoamylthioparabansäure. K. H. Stieger. 641.

Isoamylthioparabansäure: Darst. durch Einwirkg. von Cyangas auf Isoamylthioharnstoff in alkoholischer Lösg. u. Erhitzen des gebildeten Cyanids mit Salzsäure. Löslichkt., Farbe, Glanz, Krystallf., Schmelzp., Zusammensetzg. Überführg. in Isoamylparabansäure durch Entschwefeln der Thiosäure mit Silbernitrat. K. H. Stieger. 641—642.

Isoamyl-*p*-tolylparabansäure: Darst. durch Entschwefeln der entsprechenden Thioparabansäure mit Silbernitrat. Farbe, Krystallf., Löslichkt., Schmelzp., Zusammensetzg. K. H. Stieger. 648—649.

Isoamyl-*p*-tolylthioharnstoff: Darst. durch Einwirkg. von *p*-Toluidin auf Isoamylsenföl in alkoholischer Lösg. Krystallf., Schmelzp., Löslichkt., Zusammensetzg. Überführg. durch Einwirkg. von Cyangas u. Verseifg. des entstehenden Cyanids mit Salzsäure in Isoamyl-*p*-tolylthioparabansäure. K. H. Stieger. 648.

Isoamyl-*p*-tolylthioparabansäure: Darst. durch Einwirkg. von Cyangas auf Isoamyl-*p*-tolylthioharnstoff in alkoholischer Lösg. u. Verseifg.

des entstandenen Cyanids mittels Salzsäure. Farbe, Krystallf., Löslichkt., Schmelzp., Zusammensetzg. Überführg. durch Entschwefeln mit Silbernitrat in die Isoamyl-*p*-tolylparabansäure. K. H. Stieger. 648.

Isotope: Über die Atomgewichtsbestimmung eines Isotopgemisches Thorium-Ionium. Siehe Ionium.

J.

Jod: Über dessen Verwendbarkeit zur titrimetrischen Bestimmung des Antimons. F. v. Bacho 100 u. f.

— Über die Kinetik der Jodatbildung aus Jod neben Trijodion. Siehe Jodation.

Jodation: Messung der Geschwindigkeit der Jodatbildg. in Hypojoditlaugen bei kleiner Jodionkonzentration, die mit Hilfe von Silberoxyd als Bodenkörper erzielt wurde u. Nachw., daß die Geschwindigkeit von der Jodionkonzentration unabhängig u. der zweiten Potenz der Hypojoditkonzentration direkt u. der Hydroxylionkonzentration verkehrt proportional ist u. daß sie durch Elektrolytzusatz beschleunigt wird. Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante (= 2) u. des Temperaturkoeffizienten (= 2·5). A. Skrabal u. R. Hohlbaum. 191 u. f.

— Kinetische Messung der Geschwindigkeit der Jodatbildung aus Jod neben Trijodion u. Ermittlung des Zeitgesetzes der Bildg. von Jodat aus Jod. Berechnung des Trijodiongleichgewichtes u. der zugehörigen Wärmetönung. A. Skrabal u. J. Gruber. 535 u. f.

***o*-Jodtoluol:** Überführg. durch Erhitzen mit Kupfer auf 250° in *o*-Ditolyl. H. Meyer u. A. Hofmann. 712.

K.

Kalilauge: Über ihre Verwendbarkeit als Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff bei quantitativen Schwefelbestimmungen. F. v. Bacho. 91—93 u. 98—99.

Kaliumbromat: Über dessen Verwendbarkeit zur titrimetrischen Bestimmung des Antimons. F. v. Bacho. 99—100 u. 103—104.

Kaliumsalz der *p*-Oxytolylsulfondisulfonsäure: Darst. aus Säure u. Kaliumcarbonat. Krystallf., Verhalten gegen Eisenchlorid, Zus. J. Zehenter. 600—601.

Keton $C_{12}H_{18}O_3$: Darst. durch Zersetzung des Monobrompentamethylorcins beim Kochen mit verdünnter Kalilauge. Siedepunkt, Ausbeute, Zus. (551 u. 556), Nachweis, daß bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösg., sowie bei der mit Chromsäure der größte Teil des Ausgangsmaterials zurückgewonnen wird, somit kein Alkohol oder Aldehyd vorliegt (557—558). Weitere Spaltung des Ketons mit Kali-

lauge in eine Verbindung $C_{11}H_{18}O$ u. eine Säure $C_{11}H_{20}O_4$ (=$C_{10}H_{19}O_2$·COOH) (552 u. 558). J. Herzig u. F. Wenzel. 551 u. f.

Kohlendioxyd: Über seine Einwirkg. auf Antimontrisulfid verschiedener Feinheit u. bei verschiedenen höheren Temperaturen unter Bildung von SO_2, COS, CO u. Antimonoxysulfiden. Über die Einwirkg. von CO_2 auf Zinksulfid, metallisches Antimon u. elektrolytisches Kupfer bei höheren Temperaturen. F. v. Bacho. 110—115 u. 119—123.

— Über seine Löslkt. in Chlorophyllösungen; im besonderen über eine Methode der dynamischen Löslichkeitsbestimmung von Kohlensäure u. ihre Anwendung zur Titration von wässerigen u. alkoholischen Lösungen von Kohlensäure mittels Bariumhydroxyd. Skizze des hierfür verwendeten Apparates u. tabellarische, sowie kurvenmäßige Darst. der Versuchsergebnisse. Nachweis, daß Kohlendioxyd in 95prozentigem Alkohol u. in einer homogenen Lösung von Chlorophyll in 95prozentigem Alkohol gleiche Löslkt. zeigt, ebenso in 45prozentigem Alkohol u. einer Aufschwemmung von festem Chlorophyll in kolloidaler Form in Alkohol gleicher Stärke, daß somit Kohlendioxyd unter den Versuchsbedingungen von Chlorophyll in analytisch nachweisbarer Menge nicht adsorbiert wird und zwar weder im Lichte noch im Dunkeln. R. Kremann u. N. Schniderschitsch. 659 u. f.

Kohlenoxyd: Über dessen Bildung bei der Einwirkg. von Kohlendioxyd auf einige Metalle u. Metallverbindungen bei höheren Temperaturen. F. v. Bacho. 110 u. f. u. 119—123.

Kohlenoxysulfid: Über dessen Bildung u. Nachweis bei der Einwirkg. von Kohlendioxyd auf Antimontrisulfid bei höherer Temperatur. F. v. Bacho. 110 u. f.

Kohlensäure: Über ihre Löslkt. in Chlorophillösungen. Siehe Kohlendioxyd.

Komplexverbindungen: Über solche der Zuckeralkohole mit Erdalkalihydroxyden u. -salzen u. ihr optisches Drehungsvermögen. A. Grün. 205 u. f. Siehe auch Zuckeralkohole.

Körper $C_4H_2ON_2Cl_6$: Bildung dieses d. i. Trichloräthylidenchloralhydrazin weniger 2 H bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Chloralhydrat in Eisessiglösung. Ausbeute, Schmelzp., Zus. G. Knöpfer. 364.

— $C_4H_2ON_2Br_6$: Bildung dieses d. i. Tribromäthylidenbromalhydrazin weniger 2 H bei der Einwirkg. von Hydrazinsulfat auf geschmolzenes Bromalhydrat. Löslkt., Farbe, Krystallf., Schmelzp., Ausbeute. Verhalten gegen konz. u. verdünnte Kalilauge. Zus. G. Knöpfer. 361.

— $C_4H_3ON_2Br_5$: Bildg. dieses d. i. Tribromäthylidenbromalhydrazin weniger HBr bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bromalhydrat in Eisessiglösung. Ausbeute, Löslkt., Schmelzp., Zus. Verhalten gegen Basen. G. Knöpfer. 364—365.

— $C_9H_6ON_2Br_2$: Bildg. dieses bei der Einwirkg. von Kalilauge auf den durch Einwirkg. von Benzalazin auf geschmolzenes Bromalhydrat erhaltenen Körper $C_9H_7ON_2Br_3$. Eigenschaften, Krystallf., Schmelzp., Löslkt., Zus. G. Knöpfer. 363.

Körper $C_9H_7ON_2Cl_3$: Bildg. dieses d. i. Benzylidenchloralhydrazin weniger 2 H bei der Einwirkg. von Benzalazin auf Chloralhydrat in Eisessiglösung. Farbe, Krystallf, Identifizierung. G. Knöpfer. 366.

— $C_9H_7ON_2Br_3$: Bildg. dieses d. i. Benzylidenbromalhydrazin weniger 2 H bei der Einwirkg. von Benzalazin auf geschmolzenes Bromalhydrat. Eigenschaften, Kristallf., Schmelzp., Zus. (362). Einwirkg. von Kalilauge darauf unter Bildg. der Verbindung $C_9H_6ON_2Br_2$ (363). G. Knöpfer. 362—363.

— $C_9H_8ON_2Br_2$: Bildg. dieses d. i. Benzylidenbromalhydrazin weniger H Br bei der Einwirkg. von Benzalazin auf Bromalhydrat in Eisessiglösung. Eigenschaften, Schmelzp., Zus., Verhalten gegen Basen. G. Knöpfer. 366—367.

— $C_{11}H_{18}O$: Bildg. neben der Säure $C_{11}H_{20}O_4$ bei der Zersetzung des Ketons $C_{12}H_{18}O_3$ mit Kalilauge. Siedepunkt, Zus., Molekulargewichtsbestimmung, Konstitution. J. Herzig u. F. Wenzel. 552 u. 558—560.

— $C_{11}H_{19}O_3$ (OCH_3): Darst. dieses Methylesters aus der Säure $C_{10}H_{19}O_2.COOH$ mittels Diazomethan. Eigenschaften, Zus., Schmelzp., Rückgewinnung der Säure daraus durch Verseifung mit alkoholischem Kali (561), Acetylierung mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat (562). J. Herzig u. F. Wenzel. 561—562.

— $C_{11}H_{20}O_4$: Siehe Säure $C_{11}H_{20}O_4$.

— $C_{12}H_{18}O_3$: Siehe Keton $C_{12}H_{18}O_3$.

— $C_{19}H_{20}O$: Bildg. aus dem zur Tetrahydrofuranreihe gehörigen tertiären Alkohol $C_{19}H_{22}O_2$ durch Anhydrisierung mittels verdünnter Schwefelsäure beim Erhitzen. Siedepunkt, Zus., Farbe, Geruch, Verhalten gegen Brom. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 43.

— $C_{19}H_{22}O_2$: Siehe Alkohol, tertiärer $C_{19}H_{22}O_2$.

— nicht identifizierte: Bildg. eines chlorreichen Körpers neben dem Chlorid der Benzaldehyd-*o*-sulfosäure bei der Einwirkg. von Phosphorpentachlorid auf das Natriumsalz der Säure. J. Goldberger. 126—130.

— — — Bildg. eines solchen bei der Einwirkg. von Cyangas auf Diäthylphenylthioharnstoff u. Nachweis, daß jener bei der Vacuumdestillation als Zersetzungsprodukt Sulfocarbanilid liefert. K. H. Stieger. 649—650.

— — — Bildg. eines blauen, amorphen, unlöslichen Produktes bei der Kondensation von Thiodiglykolsäure u. Anisaldehyd mittels Chlorzink, Chemisches Verhalten. K. H. Stieger. 655—656.

***m*-Kresol:** Über die Konstitutionserforschung des ternären Systems *m*-Kresol-Dimethylanilin-Benzol mittels Messung der inneren Reibung. R. Kremann u. N. Schniderschitsch. 1 u. f.

— Siehe auch Innere Reibung.

— Über die Konstitutionserforschung des ternären Systems *m*-Kresol-Anilin-Benzol mittels Messung der inneren Reibung. R. Kremann u. V. Borjanovics. 59 u. f.

m-**Kresol**: Ermittlung des Dissoziationsgrades seiner Verbindung mit Anilin im Schmelzfluß. R. Kremann u. G. Grasser. 763 u. f.

p-**Kresol**: Einwirkg. von Vitriolöl darauf bei 170—180° unter Bildg. von Paraoxytolylsulfon, wobei als Nebenprodukte entstehen: 4-Kresol-3-sulfonsäure, 4-Kresol-2-sulfonsäure u. wahrscheinlich Diparatolyloxyd. J. Zehenter. 587 u. f.

4-Kresol-2 (oder 6), 3-disulfonsäure: Bildg. bei der Einwirkg. von konz. Schwefelsäure auf *p*-Oxytolylsulfon bei 180°. Abscheidg. u. Identifizierung in Form ihres Baryumsalzes. J. Zehenter. 605—606.

Kresolmonosulfosäuren: Bildg. der 4-Kresol-3- u. 4-Kresol-2-sulfonsäure als Nebenprodukte neben Paraoxytolylsulfon bei der Einwirkg. von Vitriolöl auf überschüssiges *p*-Kresol bei 170—180° (587—590), Abscheidung in Form ihrer Bariumsalze. Eigenschaften u. Zus. dieser (594 u. 595). J. Zehenter. 587 u. f.

Kupfer: Über die Einwirkg. von Kohlendioxyd auf metallisches Kupfer bei höheren Temperaturen u. Nachweis, daß erst bei beginnendem Schmelzen des Metalles Reaktion eintritt unter Bildg. von Kupferoxydul u. von Kohlenoxyd. F. v. Bacho. 115 u. 120—122.

— Über eine Methode zur Trennung von Kupfer u. Cadmium durch Ausfällung des letzteren mittels Pyridin als Pyridincadmiumchlorid $CdCl_2.2C_5H_5N$. S. Kragen. 403—408.

Kupferoxydul: Über dessen Bildg. neben Kohlenoxyd bei der Einwirkg. von Kohlendioxyd auf metallisches Kupfer beim beginnenden Schmelzen des letzteren. F. v. Bacho. 115 u. 120—122.

Kupfersulfat: Über die Verwendbarkeit seiner ammoniakalischen u. alkalischen Lösungen als Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff bei quantitativen Schwefelbestimmungen. F. v. Bacho. 93—97.

L.

Lacton, der 2-Amino-2, 4-dimethylpentan-4-ol-1-säure: Siehe diese Säure.

— **der 2, 4-Dimethylpentan-2, 4-diol-1-säure**: Einwirkg. von Phenylmagnesiumbromid auf das Lacton nach der Methode von Grignard unter Bildung des 5, 5-Diphenyl-2, 4-dimethylpentan-2, 4, 5-triols (41). Acetylierung des Lactons mit Essigsäureanhydrid u. konz. Schwefelsäure (43—44). Einwirkg. von rauchender Bromwasserstoffsäure darauf, wobei jedoch nicht ein Bromlacton, sondern ein ungesättigtes Lacton $C_7H_{10}O_2$ entsteht (38 u. 44.) M. Kohn u. A. Ostersetzer. 37—38 u. 41—44.

— **ungesättigtes $C_7H_{10}O_2$**: Bildg. statt des erwarteten Bromlactons bei der Einwirkg. von rauchender Bromwasserstoffsäure auf das Oxylacton der 2, 4-Dimethylpentan-2, 4-diol-1-säure in der Hitze u. unter Druck., Siedepunkt unter vermindertem u. gewöhnlichem Druck, Glanz, Kristallf.,

(44), Zus., Schmelzp., Ausbeute (45). Einwirkg. von Magnesiummethyljodid darauf u. Anhydrisierung des entstehenden Glykols durch Kochen mit verd. Schwefelsäure unter Bildg. des ungesättigten Oxyds $C_9H_{16}O$ (38—39 u. 44—46). M. Kohn u. A. Ostersetzer. 38 u. f.

Leitfähigkeit, elektrische: Messungen dieser von 45 organischen Säuren in wässeriger Lösung bei 25° C. Bestimmung auch der Konstanten der zweiten Dissoziationsstufe bei den zwei- u. mehrbasischen Säuren, wo dies tunlich war. Nachweis, daß $COOCH_3$ in *m*-Stellung die Dissoziationskonstante auf das 2·13fache, C_6H_5 in *o*-Stellung auf das 4·56fache erhöht u. daß $CONH_2$ ein schwach negativierender Substituent ist. Anführung u. Besprechung abnormer Dissoziationskonstanten. R. Wegscheider. 219 u. f.

Lösungsgleichgewichte: Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. Im besonderen Untersuchung der binären Lösungsgleichgewichte von α- u. β-Naphtylamin u. Nitroderivaten des Benzols, wie Di- und Trinitrobenzole, Dinitrotoluole, Nitro- u. Dinitrophenole. Tabellarische u. kurvenmäßige Darst. der Versuchsergebnisse, wonach die *o*-Isomeren einfache Eutektika, die *m*- u. *p*-Isomeren Verbindungen liefern. R. Kremann u. G. Grasser. 723 u. f.

— Ermittlung der Zustandsdiagramme des β-Naphtylamins mit den drei isomeren Dioxybenzolen. R. Kremann u. W. Csanyi. 755 u. f.

— Vergleichende Bestimmung der Dissoziationsgrade einiger additioneller Verbindungen im Schmelzfluß, im besonderen Bestimmung dieser von äquimolekularen Verbindungen des α- u. β-Naphtylamins sowie vergleichsweise des Naphtalins u. Anilins mit Nitro- u. Polynitroderivaten des Benzols u. Phenols. R. Kremann u. G. Grasser. 761 u. f.

M.

Mannit: Über einige Komplexverbindungen dieses mit Barium-, Strontium- und Calciumhydroxyd. Über seinen Koordinationswert. Über das optische Drehungsvermögen dieser Komplexverbindungen. A. Grün. 210 u. f.

— Über Additionsverbindungen dieses mit Alkalimetaboraten. Derselbe. 409 u. f.

Mesitylen: Über sein Verhalten bei der Überhitzung seiner Dämpfe und Nachweis, daß daraus nach genügend langer Erhitzungsdauer nahezu ausschließlich Dimesityl entsteht. H. Meyer u. A. Hofmann. 692 bis 693.

Mesonaphtodianthron: Darst. aus Dianthryl zum Zwecke der Identifizierung dieses. H. Meyer u. A. Hofmann. 713.

Mesothorium: Ermittlung des Gehaltes der internationalen Radiumstandardpräparate an Mesothor und Nachweis, daß dies darin nur in unmeßbar, daher vernachlässigbar kleinen Spuren enthalten ist. St. Meyer. 354.

β-*p*-Methoxybenzal-ν-isoamylrhodanin: Darst. durch Kondensation von ν-Isoamylrhodanin mit Anisaldehyd. Krystallf., Farbe, Schmelzp., Zusammensetzung. K. H. Stieger. 638.

4-Methylamino-*i*-phtalsäure: Angabe, daß für die Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit diese Säure zu wenig löslich ist. R. Wegscheider. 228.

2-Methylaminoterephtal-4-methylestersäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (N. L. Müller u. A. Klemenc). R. Wegscheider. 232.

Methylaminoterephtalsäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (N. L. Müller). R. Wegscheider. 231.

1-Methyl-5-bromisatin: Überfg. in Dichlormethyl-5-bromoxindol durch Einwirkg. von Phosphorpentachlorid. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 27 u. 32.

Methyldichloroxindol: Siehe Dichlormethyloxindol.

***p*-Methyldiphenylmethan:** Bildg. durch Pyrokondensation beim Überhitzen von Toluoldämpfen. H. Meyer u. A. Hofmann. 690.

β-Methylen-3, 4-dioxybenzal-ν-isoamylrhodanin: Darst. durch Kondensation von ν-Isoamylrhodanin mit Piperonal in Gegenwart von Eisessig. Ausbeute, Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zusammensetzung. K. H. Stieger. 639—640.

β-Methylen-3, 4-dioxybenzalisothiohydantoin: Darst. durch Kondensation von Thiohydantoin und Piperonal mittels Natriumhydroxyd. Löslichkt., Kristallf., Farbe, Schmelz- u. Zersetzungsp., Zusammensetzung. K. H. Stieger. 652—653.

γ-Methylendiphenyl: Angabe, daß dieser von Carnelley (Journ. Chem. Soc. London. *37*. 708 [1880]) beschriebene Körper, der beim Leiten eines Gemisches von Benzol und Toluol durch ein rotglühendes Rohr entstehen soll, als Fluoren (Diphenylenmethan) anzusprechen ist. H. Meyer u. A. Hofmann. 703—704.

δ-Methylendiphenyl: Angabe, daß dieser von Carnelley (siehe vorher) beschriebene Körper als nicht ganz reines Anthracen anzusehen ist. H. Meyer u. A. Hofmann. 703—704.

1-Methylisatin: Darst. von reinem, absolut isatinfreiem *N*-Methylisatin aus Isatin durch Methylierung dieses mittels Dimethylsulfat in Gegenwart von wässerigem Kali, Überfg. in methylisatinsaures Barium u. Zersetzung dieses mittels Salzsäure. Verhalten gegen Kalilauge. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 26 u. 30—31.

— Bildg. beim Kochen von Dichlormethyloxindol mit Wasser. Dieselben. 32.

— Bildg. dieses bei der Einwirkg. von Jodmethyl auf methylisatinsaures Silber aus dem primär wahrscheinlich entstandenen Methylisatinsäuremethylester durch Abspaltung von Methylalkohol. Identifizierung durch Schmelzpunkt. Dieselben. 28 u. 33.

7-Methylisatin: Darst. aus *o*-Toluidin. Einwirkg. von Phenylmagnesiumbromid darauf u. Überfg. in 3-Phenyl-7-methyldioxindol. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 28 u. 34—35.

N-Methylisatin siehe 1-Methylisatin.

o-Methylisatin siehe 7-Methylisatin.

Methylisatinsäuremethylester: Versuch seiner Darst. aus methylisatinsaurem Silber durch Einwirkg. von Jodmethyl, wobei sich der Ester zwar primär zu bilden scheint, jedoch Methylalkohol abspaltet u. in *N*-Methylisatin übergeht. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 28 u. 33.

Methylisatinsaures Silber: Einwirkg. von Jodmethyl darauf, wobei der primär anscheinend sich bildende Methylisatinsäuremethylester unter Abspaltung von Methylalkohol in *N*-Methylisatin übergeht. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 28 u. 33.

Methylisobutylphloroglucin: Siehe Tertiärbutylmethylphloroglucin.

1-Methyl-3-phenyl-7-methyldioxindol: Darst. seines Methyläthers aus 3-Phenyl-7-methyldioxindol durch Methylierung mit Kali u. Dimethylsulfat. Eigensch., Krystallf., Schmelzp. M. Kohn u. A. Ostersetzer, 28—29 u. 34—35.

Methylphloroglucin: Bildg. bei der Hydrolyse des 2, 4, 6-Triamino-3-tertiärbutyl-1-methylbenzolchlorhydrates, wobei die tertiäre Butylgruppe abgespalten wird. Reinigung von Nebenprodukten. Krystallf., Schmelzp., Löslichkt., chemisches Verhalten u. Farbenreaktionen, Zus., Krystallwassergehalt, Acetylierung mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat, wobei eine Dimorphie dieses Methylderivates beobachtet wurde. J. Herzig u. F. Wenzel. 573—576.

2-Methylterephtal-1(*a*)-methylestersäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (N. L. Müller). R. Wegscheider. 230.

2-Methylterephtal-4(*b*)-methylestersäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (N. L. Müller). R. Wegscheider. 230.

Methyltertiärbutyltriaminobenzol, siehe 2, 4, 6-Triamino-3-tertiärbutyl-1-methylbenzol.

Mischungswärme: Berechnung dieser für den Fall normalen Verhaltens normaler Komponenten in äquimolaren Mischungen einer größeren Anzahl binärer Systeme auf Grund der entsprechenden van Laar'schen Formel u. Vergleich dieser mit den experimentell ermittelten Werten, wobei die in vielen Fällen eintretenden Abweichungen durch chemische Reaktion der Komponenten in den Mischungen (Bildg. oder Zerfall von Komplexen) gedeutet werden. Kennzeichnung einer Reihe von Systemen als Standardsysteme, in denen normales Verhalten normaler Komponenten angenommen werden darf, trotzdem sie zum Teil eine deutlich meßbare Wärmemenge beim Mischungsvorgange absorbieren. R. Kremann. 11—24.

Mischungswärmen: Über den Zusammenhang dieser und der Dampfdruckkurven binärer Systeme. R. Kremann. 369 u. f. Siehe auch Dampfdruckkurven.

Monobrom: siehe Brom.

Monopyridincadmiumchlorid: siehe Cadmiumchloridpyridin.

N.

Naphtalin: Bildg. als Hauptprodukt durch Pyrokondensation aus α-Dinaphtylamin beim Überhitzen der Dämpfe dieses. H. Meyer u. A. Hofmann. 706.

— Über sein Verhalten beim Überhitzen seiner Dämpfe u. Nachweis, daß bei dunkler Rotglut in der Hauptmenge β, β-Dinaphtyl entsteht, bei heller, rotgelber Glut α, α-Dinaphtyl. Dieselben. 708—710.

— Angabe, daß dies im Gegensatz zu Weger (Ztschr. f. angew. Chem. *22*, 344) bei mäßigem Überhitzen von Cyklopentadiendämpfen nicht gebildet wird. Dieselben. 714—715.

β-Naphtylamin: Ermittlung der Zustandsdiagramme dieses mit den drei isomeren Dioxybenzolen. R. Kremann u. W. Csanyi. 755 u. f.

Naphtylamine: Ermittlung der Zustandsdiagramme der binären Lösungsgleichgewichte von α- u. β-Naphtylamin u. den drei isomeren Dinitrobenzolen (728, 729 u. 737—742), dem 1, 2, 4-Dinitrotoluol (730 u. 742—743), dem *s*-Trinitrobenzol (731 u. 743—745), den drei isomeren Nitrophenolen (732, 733 u. 746—751), dem 1, 2, 4-Dinitrophenol (734 u. 751—753). Nachweis, daß die äquimolekularen Verbindungen des β-Naphtylamins einen kleineren Existenzbereich u. eine größere Dissoziation im Schmelzfluß zeigen, als die des α-Naphtylamins, woraus geschlossen wird, daß die Restaffinität des β-Naphtylamins kleiner ist als die des α-Naphtylamins. R. Kremann u. G. Grasser. 725 u. f.

— Ermittlung der Dissoziationsgrade verschiedener äquimolekularer Verbindungen des α- u. β-Naphtylamins mit Nitro- und Polynitroderivaten des Benzols u. Phenols im Schmelzfluß aus dem Verlauf der Schmelzlinien, einerseits beim Zusatz einer ihrer Komponenten, anderseits bei Zusatz eines inerten Stoffes nach der Formel von van Laar. Dieselben. 762 u. f.

1-(1-Naphtyl)-3, 5-diphenyl-1, 2, 4-triazol: Darst. durch Zusammenschmelzen von Dibenzamid u. α-Naphtylhydrazinhydrochlorid, Ausbeute, Eigensch., Schmelzp., Zusammensetzung. H. Wolchowe. 482.

1-(2-Naphtyl)-3, 5-diphenyl-1, 2, 4-triazol: Darst. durch Zusammenschmelzen von Dibenzamid u. β-Naphtylhydrazinhydrochlorid, Ausbeute, Eigenschaften, Schmelzp., Zusammensetzung. H. Wolchowe. 481.

Natriumsalz des Paraoxytolylsulfons: Bildg. des Salzes $C_{14}H_{13}SO_4Na + 3^1/_2H_2O$ bei der Einwirkg. von Natriumcarbonat auf das Sulfon. Krystallf., chemisches Verhalten, Zusammensetzung. J. Zehenter. 595—596.

Natriumsalz der *p*-Oxytolylsulfondisulfonsäure: Darst. aus der Säure u. Natriumcarbonat. Krystallf., Verhalten gegen Eisenchlorid, Zusammensetzung. J. Zehenter. 601.

Natronlauge: Über ihre Verwendbarkeit als Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff bei quantitativen Schwefelbestimmungen. F. v. Bacho. 91—93 u. 98—99.

β-*p*-Nitrobenzal-ν-isoamylrhodanin: Darst. durch Kondensation von *p*-Nitrobenzaldehyd mit ν-Isoamylrhodanin. Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zusammensetzung. K. H. Stieger. 639.

β-*m*-Nitrobenzalisothiohydantoin: Darst. durch Kondensation von Thiohydantoin u. *m*-Nitrobenzaldehyd mittels Natriumhydroxyd, wobei erst die entsprechende Thiohydantoinsäure entsteht u. erst beim Kochen dieser mit Eisessig unter Wasserabspaltung und Ringschluß das Hydantoin gebildet wird. Farbe, Krystallf., Zusammensetzung, Löslichkeit, Schmelzp. K. H. Stieger. 651—652.

***m*-Nitrobenzalisothiohydantoinsäure:** Bildg. bei der Kondensation von Thiohydantoin u. *m*-Nitrobenzaldehyd mittels Natriumhydroxyd. Eigensch., Zus., Löslichkt., Nachweis, daß daraus beim Kochen mit Eisessig (oder Benzoesäureäthylester) unter Wasserabspaltung u. Ringschluß β-*m*-Nitrobenzalisothiohydantoin entsteht. K. H. Stieger. 651—652.

β-*m*-Nitrobenzalsenfölessigsäure: Darst. durch Kondensation von Senfölessigsäure u. *m*-Nitrobenzaldehyd mittels Natriumhydroxyd. Löslichkt., Farbe, Krystallf., Verhalten beim Erhitzen, Schmelz- u. Zersetzungsp., Zus. K. H. Stieger. 650—651.

4-Nitro-3-methylbenzoesäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (N. L. Müller). R. Wegscheider. 244.

Nitroopiansäure: Bildg. als Nebenprodukt bei der Darst. ihres *n*-Methylesters u. Äthylesters aus dem Silbersalz (+Chloroform) u. Jodmethyl, bezw. -äthyl. Überführg. durch Einwirkg. von Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure in Acetylnitroopiansäure. R. Wegscheider u. E. Späth. 299, 301 u. 302.

Nitroopiansaures Silber: Überführg. bei Verwendung von Chloroform als Verdünnungsmittel durch Jodmethyl u. -äthyl in Nitroopiansäure-*n*-methylester, bezw. -äthylester. R. Wegscheider u. E. Späth. 299 u. 301.

Nitroopiansäure-*n*-äthylester: Darst. durch Einwirkg. von Jodäthyl auf das Silbersalz der Säure bei Verwendung von Chloroform als Verdünnungsmittel. Ausbeute, Farbe, Schmelzp., Zus., Krystallf. (V. v. Lang). Überführg. ins Diacetat mittels Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure, wodurch jedoch bei längerer Einwirkg. Acetylnitroopiansäure gebildet wird. R. Wegscheider u. E. Späth. 301—302.

Nitroopiansäure-*n*-äthylesterdiacetat: Darst. aus dem Ester mittels Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure. Schmelzp. R. Wegscheider u. E. Späth. 302.

Nitroopiansäure-*n*-methylester: Darst. durch Einwirkg. von Jodmethyl auf nitroopiansaures Silber bei Verwendung von Chloroform als Verdünnungsmittel. Krystallf., Schmelzp., Ausbeute, Zus., Überführg. ins Diacetat. Umlagerung in den ψ-Ester. R. Wegscheider u. E. Späth. 299—300.

Nitroopiansäure-ψ-methylester: Bildg. bei der Einwirkg. von Alkohol u. Wasser auf den *n*-Methylester. R. Wegscheider u. E. Späth. 300.

Nitroopiansäure-*n*-methylesterdiacetat: Darst. aus dem Ester mittels Essigsäureanhydrid u. Schwefelsäure. Identifizierung durch Schmelzp. R. Wegscheider u. E. Späth. 300.

Nitrophenol: Ermittlung der Zustandsdiagramme der binären Systeme der drei isomeren Nitrophenole mit α- u. β-Naphtylamin. Tabellarische u. kurvenmäßige Darst. der Versuchsergebnisse. R. Kremann u. G. Grasser. 732, 733 u. 746—751.

— Ermittlung der Dissoziationsgrade von Verbindungen des *m*- u. *p*-Nitrophenols mit α- u. β-Naphtylamin im Schmelzfluß. Dieselben. 763 u. f.

4-Nitrophtal-1(*a*)-äthylestersäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (P. Lux). R. Wegscheider. 222.

4-Nitrophtal-2(*b*)-äthylestersäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (P. Lux). R. Wegscheider. 222.

4-Nitro-*i*-phtal-1(*b*)-methylestersäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (N. L. Müller). R. Wegscheider. 226.

4-Nitro-*i*-phtal-3(*a*)-methylestersäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (N. L. Müller). R. Wegscheider. 226.

4-Nitrophtalsäure: Bildg. u. Darst. von 4-Azoxyphtalsäure daraus bei der Einwirkg. von alkoholischem Kali. G. Sachs. 53 u. 55.

— Bildg. u. Darst. v. 4-Azophtalsäure daraus bei der Einwirkg. von alkoholischem Kali, sowie durch Reduktion mit Natriumamalgam. J. Goldberger. 57 u. 58.

4-Nitro-*i*-phtalsäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (N. L. Müller). R. Wegscheider. 225.

4-Nitrophtalsäurediäthylester: Über die Bildg. von 4-Azoxyphtalsäure daraus bei seiner Verseifung mit alkoholischem Kali. G. Sachs. 53.

Nitrosamin des Benzylderivates des Aminopentamethyltetramethylenoxyds: Darst., Eigensch., Zus., Krystallf., Schmelzp. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 49.

6-Nitro-*m*-toluylsäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (N. L. Müller). R. Wegscheider. 244.

O.

Opiansäure: Überführung durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und konzentr. Schwefelsäure in Acetylopiansäure (281). Darstellung aus dem Anhydrid mittels Kalilauge (282). Angabe, daß der in M. f. Ch. *3*, 351 (1882) verzeichnete Schmelzpunkt zu hoch angegeben wurde (282, Anm. 1). R. Wegscheider u. E. Späth. 281—282.

Opiansäureanhydrid: Bildung aus Acetylopiansäure durch Erwärmen bei Gegenwart von Spuren von Katalysatoren. Schmelzpunkt. Identifizierung durch Mischschmelzpunkt und Überführung in Opiansäure·

Über die Struktur des Anhydrids. Rückverwandlung mittels Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in Acetylopiansäure (281—283). R. Wegscheider u. E. Späth. 281—283.

Opiansäure-*n*-methylester: Acetylierung mit Essigsäureanhydrid u. konzentr. Schwefelsäure zu Opiansäure-*n*-methylesterdiacetat (284—285). Rückbildung aus dem Diacetat beim Kochen mit Wasser (285), mit Kalilauge (286) und mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff (287). Einwirkung von letzterem auf den *n*-Ester, wobei erst nach mehrwöchentlichem Stehen Umlagerung in ψ-Ester und geringe Verseifung eintrat (288—289). Nachweis seiner Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung von Brom mit und ohne Lösungsmittel. (290—292). R. Wegscheider u. E. Späth. 284 u. f.

Opiansäure-ψ-methylester: Acetylierung mit Essigsäureanhydrid u. konzentr Schwefelsäure unter Bildung von Acetylopiansäure (283—284). Bildung aus Opiansäure-*n*-methylesterdiacetat bei der Einwirkung von Natriummethylat. Identifizierung (286—287). Bildung aus dem *n*-Ester bei mehrwöchentlichem Stehen unter der Einwirkung von methylalkoholischem Chlorwasserstoff (288—289). Überführung in den entsprechenden Bromopiansäureester (290). R. Wegscheider u. E. Späth. 283 u. f.

Opiansäure-*n*-methylesterdiacetat: Darstellung aus dem *n*-Methylester durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid u. konzentr. Schwefelsäure. Ausbeute, Löslichkeit, Schmelzpunkt, Krystallform, Zusammensetzung (284—285). Verhalten des Diacetats gegen Wasser (285), gegen Kalilauge (286) u. gegen methylalkoholischen Chlorwasserstoff (287) unter Rückbildung des *n*-Methylesters, ferner gegen Methylalkohol (286), der ohne Einwirkg. blieb, gegen Natriummethylat (286—287) unter hauptsächlicher Bildung des ψ-Esters u. gegen Essigsäureanhydrid (288) unter Bildung von Acetylopiansäure. R. Wegscheider u. E. Späth. 284 u. f.

Optisches Drehungsvermögen: Nachweis, daß dieses der Zuckeralkohole, im besonderen des Mannits, durch die gleichzeitige Anwesenheit von Erdalkalihydroxyden infolge der Bildg. von Komplexverbindungen verstärkt wird, dagegen durch Salze der Erdalkalien [$BaCl_2$, $Sr(NO_3)_2$ u. $Ca(NO_3)_2$] vernichtet wird. A. Grün. 214—218.

Orthoaminoacetophenon: Siehe Aminoacetophenon.

Oxalsäure: Bereitung von reinster für Zwecke der Atomgewichtsbestimmung. O. Hönigschmid u. St. Horovitz, 313.

β-*o*-Oxybenzal-ν-isoamylrhodanin: Darst. durch Kondensation von Salicylaldehyd mit ν-Isoamylrhodanin. Farbe, Krystallf., Schmelzp., Löslichk., Zus. K. H. Stieger. 637—638.

β-*p*-Oxybenzal-ν-isoamylrhodanin: Darst. durch Kondensation von ν-Isoamylrhodanin mit *p*-Oxybenzaldehyd. Farbe, Krystallf., Schmelzp., Zus. K. H. Stieger. 638.

Oxyd, ungesättigtes $C_9H_{16}O$: Darst. durch Einwirkg. von Magnesiummethyljodid auf das ungesättigte Lacton $C_7H_{10}O_2$ u. Anhydrisierung des zunächst entstandenen ungesättigten Glykols $C_9H_{18}O_2$ mittels Schwefelsäure. Siedep., Zus., Geruch, Verhalten gegen Brom, Struktur. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 39 u. 45—46.

Oxylacton der 2, 4-Dimethylpentan-2, 4-diol-1-säure: Siehe das Lacton dieser Säure.

1-Oxymethylbenzol-2-sulfosäure: Bildg. ihres Sulfons bei der Einwirkg. von Dimethylsulfat auf das Natriumsalz der Benzaldehyd-*o*-sulfosäure. Schmelzp., Löslichkt., Zus. J. Goldberger. 134.

4-Oxyphtal-1-äthylestersäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (N. L. Müller). R. Wegscheider. 222—223.

4-Oxyphtal-2-äthylestersäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (N. L. Müller). R. Wegscheider. 222—223.

4-Oxyphtalestersäuren: Angabe, daß die Affinitätskonstanten der Methylestersäuren infolge tautomerer Umwandlung abnorm klein sind u. daß die Äthylestersäuren stärker sind als die entsprechenden Methylestersäuren. R. Wegscheider. 223—224.

4-Oxyphtal-1-methylestersäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (P. Lux). R. Wegscheider. 222—223.

***p*-Oxytolylsulfon:** Siehe Paraoxytolylsulfon.

***p*-Oxytolylsulfondisulfonsäure:** Bildg. beim Erhitzen von *p*-Oxytolylsulfon mit konz. Schwefelsäure auf 100°. Krystallf., Krystallwassergehalt, Zus., Schmelzp., Löslkt., chemisches Verhalten gegen Eisenchlorid, Bleiacetat, Barytwasser. Überführung ins Kaliumsalz, ins Natrium- u. Bleisalz, sowie Darst. von Baryumsalzen. Beschreibung u. Analyse dieser Salze. Über die Konstitution dieser Säure. J. Zehenter. 598—605.

P.

Para . . . .: Siehe auch *p*- . . . .

Paraaminoacetophenon: Siehe Aminoacetophenon.

Parabansäuren: Darst. einiger solcher durch Einwirkg. von Cyangas auf Thioharnstoffe in alkoholischer Lösung, Verseifung der entstandenen Cyanide mittels Salzsäure zu den entsprechenden Thioparabansäuren u. Entschwefeln dieser mittels Silbernitrat. K. H. Stieger. 641 u. f.

Parameter: Siehe Reaktionsgeschwindigkeit.

Paraoxytolylsulfon: Darst. durch Einwirkg. von Vitriolöl auf überschüssiges *p*-Kresol bei 170—180°, wobei als Nebenprodukte 4-Kresol-3- u. 4-Kresol-2-sulfonsäure, sowie Di-*p*-tolyloxyd erhalten wurden (587 bis 590). Krystallf., Löslkt., Ausbeute, Schmelzp., Verhalten gegen Eisenchlorid u. gegen Alkalien, Sublimierbarkeit, Zusammensetzung. Übereinstimmung dieses Sulfons mit dem *p*-Dimethyloxysulfobenzid von Vassinari (591). Überführung durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid

ins Acetylderivat. Verhalten gegen Oxydationsmittel, gegen Wasser beim Kochen u. gegen siedende Salzsäure (592). Konstitution. Reaktionsmechanismus seiner Bildungsweise (593). Einwirkg. von Natriumcarbonat darauf unter Bildg. eines Natriumsalzes, sowie von Kalium-, Baryum- u. Bleicarbonat, von denen die beiden letzteren nicht gelöst werden (595—596). Einwirkg. von Benzoylchlorid unter Bildg. von Dibenzoyl-*p*-oxytolylsulfon (596—597), von Brom unter Bildg. von Dibrom-*p*-oxytolylsulfon (597—598) u. von Salpetersäure unter Bildg. von Dinitro-*p*-oxytolylsulfon (598). Einwirkg. von konz. Schwefelsäure, wodurch sich beim Erhitzen auf 100° eine *p*-Oxytolylsulfondisulfonsäure u. beim Erhitzen auf 180° unter Spaltung des Sulfons die 4-Kresol-2 (oder 6), 3-disulfonsäure bildet (598—606). J. Zehenter. 587 u. f.

Paraxylol: Über sein Verhalten bei der Überhitzung seiner Dämpfe u. Nachweis, daß bei heller Rotglut hauptsächlich *p*-Dixylyl entsteht neben einem schwachgelben Öl, welches bei der Oxydation mit Permanganat, Terephtalsäure, *p*-Toluylsäure u. Benzoesäure liefert u. daß bei Gelbglut *p*-Dimethylstilben gebildet wird (690—692). Bei längerem Erhitzen auf helle Rotglut entsteht aus *p*-Dixylyl das 2, 6-Dimethylanthracen (697). H. Meyer u. A. Hofmann. 690—692 u. 697.

Patentblau: Verwendung als Indikatur bei der maßanalytischen Bestimmung des Cadmiums in Form seines Pyridindoppelsalzes $CdCl_2 . 2 C_5H_5N$. S. Kragen. 399 u. f.

Pechblende: Ermittlung des Verhältnisses, in welchem Uran, Radium u. die Thorisotope (Thorium u. Ionium) in der St. Joachimsthaler Pechblende vorkommen. St. Meyer. 353—354.

Pentaacetyldiaminooxyxylol: Bildg. bei der Acetylierung des Diaminooxyxylolchlorhydrates mit Essigsäureanhydrid. Eigensch., Krystallf., Schmelzp., Löslkt., Zus. J. Herzig u. F. Wenzel. 579, 580.

Pentamethylorcin: Rückbildung dieses aus dem Monobrompentamethylorcin bei der Reduktion mit Zink u. Essigsäure. Identifizierung. Angabe, daß es bei längerer Einwirkg. des Reduktionsmittels seine Krystallisationsfähigkeit verliert. J. Herzig u. F. Wenzel. 564.

Phenanthren: Bildg. durch Pyrokondensation aus *o*-Ditolyl beim Überhitzen der Dämpfe dieses. Identifizierung durch Geruch, Schmelzp. u. Überführung ins Chinon. Verhalten beim weiteren Überhitzen, wodurch wahrscheinlich Diphenanthryl entsteht. H. Meyer u. A. Hofmann. 711—713.

Phenanthridin: Darst. zur Identifizierung des Phenanthridons durch Zinkstaubdestillation des letzteren. H. Meyer u. A. Hofmann 701.

Phenanthridon: Über dessen Bildg. u. Darst. durch Pyrokondensation aus Benzanilid beim Überhitzen der Dämpfe dieses. Identifizierung durch Eigsch., Schmelzp. u. Überführung in Phenanthridin. H. Meyer u. A. Hofmann. 701.

Phenol: Bildg. als Nebenprodukt neben Biphenylenoxyd durch Pyrokondensation aus Diphenyläther beim Überhitzen der Dämpfe dieses. H. Meyer u. A. Hofmann. 705.

— Ermittlung des Dissoziationsgrades seiner Verbindung mit Anilin im Schmelzfluß. R. Kremann u. G. Grasser. 763 u. f.

Phenyldiäthylthioharnstoff: Siehe Diäthylphenylthioharnstoff.

1-Phenyl-3, 5-di-*p*-tolyl-1, 2, 4-triazol: Darst. durch Zusammenschmelzen von Di-*p*-toluylamid mit Phenylhydrazinhydrochlorid, Krystallf., Schmelzp., Zus. H. Wolchowe. 485.

***o*-Phenylendiamin:** Kondensation mit Picenchinon in Eisessiglösung zu Picenchinoxalin. H. Meyer u. A. Hofmann. 721.

3-Phenyl-7-methyldioxindol: Darst. durch Einwirkg. von Phenylmagnesiumbromid auf 7-Methylisatin nach Grignard's Verfahren. Zus., Krystallf., Schmelzp. Methylierung mit Kali u. Dimethylsulfat zum Methyläther des 1-Methyl-3-phenyl-7-methyldioxindols. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 28—29 u. 33—35.

Phenylthioharnstoff des Aminopentamethyltetramethylenoxyds, Darst. aus der Base $C_9H_{19}ON$ u. Phenylsenföl. Zus., Löslkt., Krystallf.: Schmelzp. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 48.

— des Trimethyldiphenylaminotetramethylenoxyds: Darst., Zus., Löslkt., Krystallf., Schmelzp. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 50—51.

Phtalaldehydsäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (P. Lux). R. Wegscheider. 220.

***i*-Phtalmethylestersäure:** Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C (O. Auspitzer). Über die Dimorphie dieser Säure u. die dadurch bedingte Verschiedenheit der Schmelzpunktangaben in der Literatur. R. Wegscheider. 224.

Picen: Nachweis, daß das aus dem roten Pech der Petroleumfabrikation nach Claudy u. Fink (M. f. Ch. *21*, 130 [1900]) gewonnene sog. Cracken als verunreinigtes Picen anzusprechen ist. Identifizierung dieses durch Eigsch., Schmelzp., Analyse. Überführung in Dibrompicen u. in Picenchinon, aus dem durch Zinkstaubdestillation Picen zurückgewonnen wurde. H. Meyer u. A. Hofmann. 715—719.

— Darst. eines Acetylderivates durch reduzierende Acetylierung des Picenchinons. Dieselben. 720.

— Angabe, daß sich dieses in reinem Zustande in konz. Schwefelsäure nicht mit grüner Farbe, sondern farblos löst u. daß diese Lösung schwach bläulich fluoresziert. Dieselben. 722.

Picenchinon: Darst. dieses aus gereinigtem sog. Cracken nach Bamberger u. Chattaway zur Identifizierung des Crackens mit Picen. Analyse. Rückgewinnung von Picen daraus durch Destillation mit Zinkstaub. H. Meyer u. A. Hofmann. 719.

Picenchinon: Reduzierende Acetylierung zu einem Acetylderivat des Picens u, Kondensation mit *o*-Phenylendiamin zu Picenchinoxalin. Dieselben. 720—721.

Picenchinoncarbonsäure: Bildg. als Nebenprodukt bei der Darstellung des Picenchinons nach Bamberger u. Chattaway. H. Meyer u. A. Hofmann. 719.

Picenchinoxalin: Darst. durch Kondensation von *o*-Phenylendiamin u. Picenchinon in Eisessiglösung. Farbe, Krystallf., Zus. H. Meyer u. A. Hofmann. 721.

Pikrat des Aminopentamethyltetramethylenoxyds: Darst., Löslkt., Krystallf., Zus., Schmelzp. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 47.

— des 4-Amino-2, 4, 5-trimethylhexan-2, 5-diols: Darst., Löslkt. Zus., Schmelzp. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 46—47.

— des Benzylderivates des Aminopentamethyltetramethylenoxyds: Darst., Zus., Krystallf., Schmelzp. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 48—49.

— des Trimethyldiphenylaminotetramethylenoxyds: Darst., Löslkt., Zus., Krystallf., Schmelzp. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 50.

Piperonal: Kondensation mit Thiohydantoin mittels Natriumhydroxyd zu β-Methylen- 3, 4-dioxybenzalisothiohydantoin. K. H. Stieger. 652 bis 653.

Pyridin: Über dessen Fällungsvermögen für Cadmiumsalzlösungen besonders für Cadmiumchlorid u. über darauf fußende gewichts- u. maßanalytische Bestimmungsmethoden des Cadmiums u. eine Methode zur Trennung dieses vom Kupfer. S. Kragen. 391 u. f.

Pyrokondensationen: Über solche in der aromatischen Reihe. Im besonderen Untersuchung der Veränderungen, welche einige unzersetzt vergasbare, halogenfreie organische Verbindungen bei ihrer Zerfallstemperatur erleiden, ausgeführt mit Hilfe einer glühenden Platinspirale, deren Temperatur dem Einzelfalle angepaßt wird. H. Meyer u. A. Hofmann. 681 u. f.

R.

Radium C: Untersuchung seiner Verdampfung von Platin in Luft bei Temperaturen zwischen 770° und 1150° C. und Nachweis, daß die »Verdampfungskurve« des *Ra C* mit der des *Th C* innerhalb der erreichbaren Versuchsgenauigkeit zusammenfällt und daß die für *Th C* festgestellte Verschiedenheit zwischen der Verflüchtigung des gewöhnlich (durch Zerfall des *B*-Produktes) erzeugten und des elektrolytisch abgeschiedenen Produktes auch beim *Ra C* deutlich zum Vorschein kommt. St. Loria. 173 u. f.

Radiumstandardpräparate: Ermittlung ihres Mesothorgehaltes. St. Meyer. 354.

Reaktionsgeschwindigkeit: Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Studien, im besonderen über die Größe der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Entwicklung der allgemeinen Temperaturfunktion der letzteren unabhängig von der Vorstellung von der dynamischen Natur des chemischen Gleichgewichtes. Darlegung der geeignetsten Methoden zur Ermittlung des Temperaturquotienten. Über die Abhängigkeit dieses und der Reaktionsgeschwindigkeit von den »Parametern«. »Parameterregel der Reaktionsgeschwindigkeit«. Über den Bereich der normalen und anormalen Temperaturquotienten. Über die Temperaturabhängigkeit der Stoffwechselprozesse, der Lebensvorgänge und des spontanen Zerfalles der Enzyme und Antigene. A. Skrabal. 495 u. f.

Reibung, innere. Siehe Innere Reibung.

Resorcin: Siehe Dioxybenzol.

Restaffinitäten: Über diese einiger Benzolderivate u. ihren Einfluß auf die Bildungsmöglichkeit von Verbindungen dieser untereinander in festem Zustand. R. Kremann u. G. Grasser. 723 u. f.

S.

Salicylaldehyd: Kondensation mit Thiodiglykolsäure in Eisessiglösung mittels Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat zu 3, 3'-Thiodicumarinyl. K. H. Stieger. 656.

Salpetersäure: Bereitung von reinster für Zwecke der Atomgewichtsbestimmung. O. Hönigschmid u. St. Horowitz. 313.

Säure $C_{10}H_{19}O_2(COOH)$: Bildung neben dem Körper $C_{11}H_{18}O$ bei der Zersetzung des Ketons $C_{12}H_{18}O_3$ mit Kalilauge (552 u. 558). Eigenschaften, Schmelzpunkt, Zusammensetzung. Überführung mittels Diazomethan in den Methylester $C_{11}H_{19}O_3(OCH_3)$. Chemisches Verhalten der Säure (561—562). J. Herzig u. F. Wenzel. 552 u. f.

Säuren: Leitfähigkeitsmessungen an 45 organischen Säuren bei 25° C. R. Wegscheider. 219 u. f.

— Über die stufenweise Dissoziation zweibasischer Säuren. Derselbe. 251 u. f.

— Über die elektrolytische Dissoziation dreibasischer Säuren und ihrer Estersäuren. Derselbe. 261 u. f.

Schwefel: Prüfung einiger analytischer Methoden zur Bestimmung des Schwefels in säurelöslichen Sulfiden, u. zwar mit folgenden Absorptionsmitteln für H_2S: ammoniakalische $CdSO_4$-Lösung, alkalische As_2O_3-Lösung, ammoniakalische As_2O_3-Lösung, Natronlauge, ammoniakalische u. alkalische $CuSO_4$-Lösung. F. v. Bacho. 88—99.

Schwefelwasserstoff: Prüfung einiger analytischer Methoden zur Bestimmung des Schwefels als Schwefelwasserstoff in säurelöslichen Sulfiden Siehe Schwefel.

Semicarbazonglyoxylsäure: Bildung beim Kochen von Bromalsemicarbazid mit Salzsäure. G. Knöpfer. 360.

Senfölessigsäure: Kondensation mit *m*-Nitrobenzaldehyd mittels Natriumhydroxyd zu β-*m*-Nitrobenzalsenfölessigsäure. K. H. Stieger. 650.

Silber: Bereitung von reinstem für Zwecke der Atomgewichtsbestimmung. O. Hönigschmid u. St. Horovitz, 314—315.

Sorbit: Darstellung. Überführung in Tri-Sorbit-Lithiummetaborat. A. Grün. 418—419.

Stilben: Bildung aus Toluol durch Pyrokondensation beim Überhitzen seiner Dämpfe. Identifizierung durch Schmelzpunkt u. Mischschmelzpunkt. H. Meyer u. A. Hofmann. 686—687.

— Bildung durch Pyrokondensation aus Äthylbenzol beim Überhitzen der Dämpfe dieses. Identifizierung durch Schmelzpunkt, Siedepunkt und Verhalten bei der Oxydation und bei der Bromierung. Dieselben. 693—695.

— Bildung auf demselben Wege aus Dibenzyl. Dieselben. 695.

— Über sein Verhalten bei der Überhitzung seiner Dämpfe u. Nachweis, daß daraus neben viel Unzersetztem nur ein Öl entsteht und weder Anthracen noch Phenanthren. Dieselben. 696.

Substitution: Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. Siehe Lösungsgleichgewichte.

p-Sulfobenzoe-α-methylestersäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C (P. Lux) und Nachweis, daß diese mit der Zeit zunimmt. R. Wegscheider. 247.

p-Sulfobenzoesäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (P. Lux). R. Wegscheider. 244—247.

Sulfocarbanilid: Bildung als Zersetzungsprodukt bei der Vacuumdestillation eines durch Einwirkung von Cyangas auf Diäthylphenylthioharnstoff erhaltenen nicht identifizierten Körpers. Identifizierung durch Eigenschaften, Schmelzpunkt u. Analyse. K. H. Stieger. 649—650.

Sulfon der 1-Oxymethylbenzol-2-sulfosäure: Siehe diese Säure.

Strontiumhydroxyd: Über eine Komplexverbindung dieses mit Mannit. A. Grün. 211—212.

Stufenreaktionen: Siehe Folgereaktionen.

T.

Tellur: Über das Verhalten von Tellur gegen Wasserstoffsuperoxyd und Nachweis, daß kolloidales Tellur schon in sehr verdünntem Wasserstoffsuperoxyd löslich ist unter Bildung von Tellursäure, daß dagegen krystallisiertes Tellur sich selbst in starkem Wasserstoffsuperoxyd nur schwer löst, wobei jedoch die Lösungsgeschwindigkeit mit der Bildung der Tellursäure zunimmt und daß amorphes, bei 105° C. getrocknetes Tellur sich ähnlich verhält, wie das krystallisierte, während amorphes nur mittels Alkohol und Äther getrocknetes Tellur unter Wärmeentwicklung ziemlich leicht gelöst wird. G. Schluck. 489—493.

Tellursäure: Bildung beim Auflösen von kolloidalem, von krystallisiertem und amorphem Tellur in Wasserstoffsuperoxyd. Identifizierung. G. Schluck. 490—493.

Temperatur: Über die Größe der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Siehe Reaktionsgeschwindigkeit.

Tertiärbutylmethylphloroglucin: Nachweis, daß dies bei der Hydrolyse des Chlorhydrates des Triaminotertiärbutyltoluols nicht entsteht, sondern daß sich hiebei unter Abspaltung der Tertiärbutylgruppe das Methylphloroglucin bildet. J. Herzig u. F. Wenzel. 573—576.

Tetraacetylisatyd: Darstellung durch Acetylierung des Isatyds mittels Essigsäureanhydrid. Eigenschaften, Schmelzpunkt u. Mischschmelzpunkt mit dem identischen, aus Isatin durch reduzierende Acetylierung gewonnenen Produkt. Zusammensetzung. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 26 und 29—30.

Tetrachlorkohlenstoff: Über dessen Assoziation u. isothermen Zerfall in binärer Mischung. R. Kremann. 382 u. f.

Tetrahydrofuran: Über den zur Tetrahydrofuranreihe gehörigen tertiären Alkohol $C_{19}H_{22}O_2$. Siehe Alkohol, tertiärer $C_{19}H_{22}O_2$.

— Über ein hiehergehöriges ungesättigtes Oxyd $C_9H_{16}O$. Siehe Oxyd, ungesättigtes $C_9H_{16}O$.

Tetramethylorcin: Rückbildung dieses aus dem Dibromtetramethylorcin bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure. Identifizierung. Angabe, daß es bei längerer Einwirkung des Reduktionsmittels seine Krystallisationsfähigkeit verliert. J. Herzig u. F. Wenzel. 563—564.

3, 3'-Thiodicumarinyl: Darstellung durch Kondensation von Thiodiglykolsäure und Salicylaldehyd in Eisessiglösung mittels Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid. Ausbeute, Farbe, Löslichkeit, Krystallform, Schmelzpunkt, Verhalten beim Verbrennen, Zusammensetzung, Molekulargewicht, Reaktionsmechanismus des Kondensationsvorganges. K. H. Stieger. 656—658.

Thiodiglykolsäure: Über ergebnislos verlaufene Versuche zur Kondensation dieser mit einigen Aldehyden und Phtalsäureanhydrid. Kondensation mit Anisaldehyd mittels Chlorzink zu einem nicht identifizierbaren amorphen, unlöslichen, blauen Körper. Kondensation mit Salicylaldehyd in Eisessig mittels Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat zu 3, 3'-Thiodicumarinyl. K. H. Stieger. 655—656.

Thioharnstoffe: Einwirkung von Cyangas auf einige Thioharnstoffe und Überführung durch Verseifung der entstandenen Cyanide mittels Salzsäure in die entsprechenden Thioparabansäuren. K. H. Stieger 641 u. f.

Thiohydantoin: Kondensation mit *m*-Nitrobenzaldehyd mittels Natriumhydroxyd zu β-*m*-Nitrobenzalisothiohydantoin (651), mit Piperonal zu β-Methylen-3, 4-dioxybenzalisothiohydantoin (652—653), mit Benzaldehyd mittels Eisessig und Natriumacetat zu β-Benzalisothiohydantoin (653). K. H. Stieger. 651—653.

Thioparabansäuren: Darstellung einiger solcher durch Einwirkung von Cyangas auf die entsprechenden Thioharnstoffe in alkoholischer Lösung und Verseifung der entstandenen Cyanide mittels Salzsäure. Entschwefelung der so erhaltenen Thioparabansäuren mit Silbernitrat unter Bildung der entsprechenden Parabansäuren. K. H. Stieger. 641 u. f.

Thorium: Revision seines Atomgewichtes mittels einer neu ausgearbeiteten Bestimmungsmethode und zwar durch Analyse des Thoriumtetrabromids, wodurch eine größere Genauigkeit und Zuverlässigkeit erzielt werden konnte, als mit der bisherigen Sulfatmethode. Als Mittel aus 27 Analysen, in denen die Verhältnisse $ThBr_4$:4Ag. und $ThBr_4$:4AgBr bestimmt wurden, ergab sich der Wert Th = 232·12 als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Thoriums. O. Hönigschmid u. St. Horovitz. 305 u. f.

— Bestimmung des Atomgewichtes eines aus Uranpecherz isolierten Thoriums, welches ein Isotopengemisch aus Thorium-Jonium darstellt. Siehe Jonium.

Thorium C: Über den gleichen Verlauf seiner »Verdampfungskurve« mit der des Radium C. Siehe Radium C.

Thoriumammoniumnitrat: Über dessen Reinigung u. Verwendung als Ausgangsmaterial zur Darstellung von reinstem Thoroxyd bezw. Thoriumtetrabromid für die Atomgewichtsbestimmung des Thoriums. O. Hönigschmid u. St. Horovitz. 309 u. f.

Thoriumoxyd: Darstellung von reinstem u. Überführung in Thoriumtetrabromid durch Erhitzen mit Zuckerkohle im Bromstrom. O. Hönigschmid u. St. Horovitz. 310—312 u. 318.

Thoriumsulfat: Über dessen geringere Eignung zur Atomgewichtsbestimmung des Thoriums, wofür besser das Tetrabromid zu verwenden ist. O. Hönigschmid u. St. Horovitz. 306—307.

Thoriumtetrabromid: Über dessen bessere Verwendbarkeit u. Eignung zur Atomgewichtsbestimmung des Urans an Stelle des Sulfats. Darstellung durch Erhitzen eines Gemisches von Thoroxyd und Zuckerkohle im Bromstrom in einem besonders konstruierten Quarzapparat. Über Verhalten u. Beständigkeit des Bromids bei u. über seiner Schmelztemperatur u. Angabe, daß geschmolzenes $ThBr_4$ im Gegensatz zum Uranobromid kein Brom auflöst. Ermittlung seines spezifischen Gewichtes. O. Hönigschmid u. St. Horovitz. 307 u. f.

o-Toluidin: Überführung in 7-Methylisatin. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 33.

Toluol: Über sein Verhalten bei der Überhitzung seiner Dämpfe und Nachweis, daß hiebei bei dunkler Rotglut Dibenzyl entsteht (684—685), bei heller Rotglut dagegen außerdem noch Stilben (686), Anthracen (687) und wahrscheinlich p-Methyldiphenylmethan u. p-Ditolyl (690). H. Meyer u. A. Hofmann. 684 u. f.

— Bildung durch Pyrokondensation aus Dibenzyl beim Überhitzen der Dämpfe dieses (neben Stilben und reichlich Anthracen). H. Meyer und A. Hofmann. 695.

— Desgleichen aus Diphenylmethan. Dieselben. 702.

1-(o-Tolyl)-3, 5-diphenyl-1, 2, 4-triazol: Darstellung durch Zusammenschmelzen von Dibenzamid u. o-Tolylhydrazinchlorhydrat, Ausbeute, Eigenschaften, Krystallform, Schmelzpunkt, Zusammensetzung. Überführung ins Hydrochlorid. H. Wolchowe. 483.

1-(p-Tolyl)-3, 5-diphenyl- 1, 2, 4-triazol: Darstellung durch Zusammenschmelzen von Dibenzamid u. *p*-Tolylhydrazinchlorhydrat. Ausbeute, Krystallform, Schmelzpunkt, Zusammensetzung, Überführung ins Chlorhydrat. H. Wolchowe. 484.

1-(o-Tolyl)-3, 5-diphenyl-1, 2, 4-triazolhydrochlorid: Darstellung durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Triazols. Aussehen, Zusammensetzung, Schmelzpunkt, Rückbildung des Triazols daraus bei der Behandlung mit Alkohol oderWasser. H. Wolchowe. 483.

1-(p-Tolyl)-3, 5-diphenyl-1,2,4-triazolchlorhydrat: Darstellung durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Triazols. Eigenschaften, Schmelzpunkt, Rückbildung des Triazols daraus bei der Behandlung mit Wasser und Alkohol. Zusammensetzung. H. Wolchowe. 484.

Triacetylaminodioxyxylol: Darstellung zur Identifizierung des Aminodioxyxylols durch Acetylierung dieses mit Essigsäureanhydrid. Krystallform, Schmelzpunkt, Zusammensetzung. J. Herzigu. F. Wenzel. 584—585.

Triacetyldimethylphloroglucin: Darstellung zur Identifizierung des Dimethylphloroglucins. Schmelzpunkt, Zusammensetzung. J. Herzig und F. Wenzel. 584.

Triacetylmethylphloroglucin: Darstellung durch Acetylierung des Methylphloroglucins mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat. Krystallform, Schmelzpunkt, Beobachtung einer Dimorphie dieses Acetylderivates, Zusammensetzung. J. Herzig u. F. Wenzel. 575—576.

2, 4, 6-Triamino-3-tertiärbutyl-1-methylbenzol: Darstellung seines Chlorhydrates durch Reduktion des entsprechenden Trinitroproduktes mit Zinn und Salzsäure. Ausbeute. Eigenschaften, Zusammensetzung (570—571). Acetylierung mit Essigsäureanhydrid, wobei gleichzeitig eine Aminogruppe gegen Hydroxyl bezw. den Acetylrest ausgetauscht wird (571). Hydrolyse, wobei unter Abspaltung der tertiären Butylgruppe Methylphloroglucin entsteht (573—574) u. nicht das erwartete Tertiärbutytmethylphloroglucin. J. Herzig u. F. Wenzel. 570—574.

Triamino-tertiärbutylxylolchlorhydrat: Bildung neben Diaminooxyxylolchlorhydrat u. Triaminoxylolchlorhydrat bei der Reduktion des 2, 4, 6-Trinitro-tertiärbutylxylols mit Zinn u. Salzsäure (577—578). Aussehen, Zusammensetzung. Hydrolyse durch Kochen mit Wasser, wobei unter Abspaltung der tertiären Butylgruppe Dimethylphloroglucin statt des erwarteten Dimethylisobutylphloroglucins erhalten wurde (582—583). J. Herzig u. F. Wenzel. 577 u. f.

Triaminoxylolchlorhydrat: Bildung neben Diaminooxyxylolchlorhydrat und Triaminotertiärbutylxylolchlorhydrat bei der Reduktion des 2, 4, 6-

Trinitro-tertiärbutylxylols mit Zinn u. Salzsäure. Aussehen, Zusammensetzung, Acetylierung mit Essigsäureanhydrid zu Hexaacetyltriaminoxylol. J. Herzig u. F. Wenzel. 580—581.

Triazole: Über die Darstellung von Triazolen aus Dibenzamid, beziehungsweise Diparatoluylamid u. Hydrazinsalzen durch Zusammenschmelzen der Komponenten. H. Wolchowe. 473 u. f.

Tribromäthylidenbromalhydrazin: Siehe Körper $C_4H_2ON_2Br_6$ u. Körper $C_4H_3ON_2Br_5$.

Trichloräthylidenchloralhydrazin: Siehe Körper $C_4H_2ON_2Cl_6$.

Tri-Dulcit-Natriummetaborat: Darstellung aus Dulcit, Borsäure u. Natriumcarbonat. Eigenschaften. Zusammensetzung. A. Grün. 418.

Tri-Erythrit-Bariumhydroxyd: Darstellung, Eigenschaften, Löslichkeit, Verhalten an der Luft u. beim Erhitzen, Zusammensetzung, Struktur. A. Grün. 208—209.

Trijodion: Über die Kinetik der Jodatbildung aus Jod neben Trijodion. Siehe Jodation.

Tri-Mannit-Lithiummetaborat: Darstellung aus Mannit, Borsäure u. Lithiumcarbonat. Eigenschaften, Aussehen, Löslichkeit, Analyse u. Zusammensetzung. Umwandlung mittels Silbernitrat in Tri-Mannit-Silbermetaborat. A. Grün. 414—416.

Tri-Mannit-Natriummetaborat: Darstellung aus Mannit, Borsäure u. Natriumcarbonat. Eigenschaften. Zusammensetzung. A. Grün. 416—417.

Tri-Mannit-Silbermetaborat: Darstellung durch Einwirkung von Silbernitrat und Alkohol auf das entsprechende Lithiummetaborat. Eigenschaften, Aussehen, Löslichkeit, Zusammensetzung. A. Grün. 415—416.

Trimellith-1-amid-2, 4-säure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (O. Auspitzer). R. Wegscheider. 242.

Trimellith-2-amid-1, 4-säure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (O. Auspitzer). R. Wegscheider. 243.

Trimellith-1, 2-dimethylestersäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° G (N. L. Müller). R. Wegscheider. 242.

Trimellith-1, 4-dimethylestersäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit in 20prozentigem Alkohol bei 25° C. (O. Auspitzer). R. Wegscheider. 242.

Trimellith-2, 4-dimethylestersäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit in 20 prozentigem Alkohol bei 25° C. (O. Auspitzer). R. Wegscheider. 242.

Trimellith-1-methylester-2, 4-säure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (N. L. Müller). R. Wegscheider. 240.

Trimellith-2-methylester-1, 4-säure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (N. L. Müller.) R. Wegscheider. 241.

Trimellith-4-methylester-1, 2-säure: Bestimmung Ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (N. L. Müller). R. Wegscheider. 241.

Trimellithsäure: Bestimmung ihrer elektrischen Leitfähigkeit bei 25° C. (N. L. Müller.) R. Wegscheider. 240.

— Prüfung der rechnerisch ermittelten Beziehungen zwischen den Dissoziationskonstanten der freien dreibasischen Säuren und ihren Estersäuren an den Beobachtungen mit Trimellithsäuren und ihren Methylestersäuren. R. Wegscheider. 272—275.

Trimethyldiphenylaminotetramethylenoxyd: Über dessen Struktur. Überführung ins Pikrat und in den Phenylthioharnstoff. M. Kohn u. A. Ostersetzer. 40 u. 50.

s-Trinitrobenzol: Ermittlung der Zustandsdiagramme der binären Systeme dieses u. α- bezw. β-Naphtylamin. Tabellarische und kurvenmäßige Darstellung der Versuchsergebnisse. R. Kremann u. G. Grasser. 731 u. 743—745.

2,4,6-Trinitro-3-tertiärbutyl-1-methylbenzol: Reinigung eines technischen Produktes u. Identifizierung durch Schmelzpunkt. Reduktion mit Zinn und Salzsäure zum entsprechenden Triaminoprodukt. J. Herzig u. F. Wenzel. 569—570.

Trinitro-tertiärbutyl-toluol: Siehe 2,4,6-Trinitro-3-tertiärbutyl-1-methylbenzol.

2,4,6-Trinitro-tertiärbutylxylol: Reduktion mit Zinn u. Salzsäure, wobei ohne erkennbaren Grund baid mehr Diaminooxyxylolchlorhydrat, bald mehr Triamino-tertiärbutylxylolchlorhydrat entstand, im ersteren Falle neben Triaminoxylolchlorhydrat. J. Herzig u. F. Wenzel 577—578.

1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazol: Angabe, daß dies aus Dibenzamid und Phenylhydrazinhydrochlorid in alkoholischer oder essigsaurer Lösung nicht entsteht, dagegen in befriedigender Ausbeute erhalten wird beim Zusammenschmelzen der beiden Komponenten. Eigenschaften, Schmelzpunkt, Zusammensetzung. H. Wolchowe. 479.

Tri-Sorbit-Lithiummetaborat: Darstellung aus Sorbit, Borsäure u. Lithiumcarbonat. Eigenschaften. Zusammensetzung. A. Grün. 418—419.

U.

Übersättigte Lösungen: Siehe Überschreitungserscheinungen.

Überschreitungserscheinungen: Untersuchungen über die Ursachen der spontanen Krystallisation unterkühlter Schmelzen u. übersättigter Lösgg. G. Kornfeld. 609 u. f.

Unterkühlte Schmelzen: Siehe Überschreitungserscheinungen.

Uran: Bestimmung des Atomgewichtes des aus dem reinen, krystallisierten Uranerz von Morogoro (Deutsch-Ostafrika) isolierten Urans durch Analyse des Uranobromids, wobei sich aus zehn Analysen der Wert $U = 238.159 \pm 0{\cdot}023$ ergab, der mit dem für Uran aus Pechblende gefundenen Wert übereinstimmt. O. Hönigschmid u. St. Horovitz. 185 u. f.

Uranobromid: Verwendg. zur Atomgewichtsbestimmg. des Urans. O. Hönigschmid u. St. Horovitz. 188 u. 189.

W.

Wärmetönung: Berechnung dieser des Trijodiongleichgewichtes. A. Skrabal u. J. Gruber. 547.

Wasser: Bereitg. von reinstem für Zwecke der Atomgewichtsbestimmg. O. Hönigschmid u. St. Horovitz. 312.

Wasserstoffsuperoxyd: Über sein Verhalten gegen Tellur. Siehe Tellur.

X.

p-**Xylol:** Siehe Paraxylol.

Z.

Zeitgesetz: Ermittlg. dieses für die Bildg. von Jodat aus Jod. A. Skrabal u. J. Gruber. 535 u. f.

Zinksulfid: Über die Einwirkg. von Kohlendioxyd auf ZnS bei höheren Temperaturen unter Bildg. von Zinkoxyd, Schwefeldioxyd u. Kohlenoxyd. F. v. Bacho. 115 u. 119—120.

Zuckeralkohole: Über einige Komplexverbindungen solcher (Erythrit, Mannit u. Dulcit) mit Erdalkalihydroxyden u. -salzen. Über den Koordinationswert der Zuckeralkohole. Eigenschaften dieser Komplexverbindungen, Unbeständigkeit gegen Wasser u. gegen CO_2-hältige Luft, Verh. hinsichtlich ihres optischen Drehungsvermögens. A. Grün. 205 u. f.

Zuckerkohle: Bereitg. von reinster für Zwecke der Atomgewichtsbestimmg. O. Hönigschmid u. St. Horovitz. 315—316.

Zustandsdiagramme: Ermittlg. dieser für die binären Lösungsgleichgewichte von α- u. β-Naphtylamin u. Nitroderivaten des Benzols. R. Kremann u. G. Grasser. 723 u. f.

— Desgleichen für β-Naphtylamin u. die drei isomeren Dioxybenzole. R. Kremann u. W. Csanyi. 755 u. f.

Formelregister

C_2-Gruppe.

$C_2H_6O_2N_4$	Hydrazodicarbonamid
$C_2H_5ON_2Br_3$	Bromalhydrazin

C_3-Gruppe.

$C_3H_6O_2N_3Br_3$	Bromalsemicarbazid

C_4-Gruppe.

$C_4H_2ON_2Cl_6$	Körper $C_4H_2ON_2Cl_6$
$C_4H_2ON_2Br_6$	Körper $C_4H_2ON_2Br_6$
$C_4H_3ON_2Br_5$	Körper $C_4H_3ON_2Br_5$

C_6-Gruppe.

$C_6H_{11}NS$	Isoamylsenföl

C_7-Gruppe.

$C_7H_5Cl_3$	*o*-Chlorbenzalchlorid
$C_7H_8O_3$	Methylphloroglucin
$C_7H_{10}O_2$	Lacton, ungesättigtes, $C_7H_{10}O_2$
$C_7H_5O_2Cl$	*o*-Chlorbenzoesäure
$C_7H_6O_3S$	Sulfon der 1-Oxymethylbenzol-2-sulfosäure
$C_7H_5O_3ClS$	Benzaldehyd-*o*-sulfosäurechlorid

C_8-Gruppe.

$C_8H_{10}O_3$	Dimethylphloroglucin
$C_8H_{13}N_3\,3HCl$	Triaminoxylolchlorhydrat
$C_8H_8O_4S$	Benzaldehyd-*o*-sulfosäuremethylester
$C_8H_{12}ON_2\,2HCl$	Diaminooxyxylolchlorhydrat
$C_8H_{11}ONS_2$	*v*-Isoamylrhodanin
$C_8H_{12}O_2N_2S$	Isoamylthioparabansäure

C_9-Gruppe.

$C_9H_6ON_2Br_2$	Körper $C_9H_6ON_2Br_2$
$C_9H_7ON_2Br_3$	Körper $C_9H_7ON_2Br_3$
$C_9H_8ON_2Br_2$	Körper $C_9H_8ON_2Br_2$
$C_9H_6ONCl_2Br$	Dichlormethyl-5-bromoxindol

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_6O_4N_2S$	β-*m*-Nitrobenzalsenfölessigsäure
$C_{10}H_7O_3N_3S$	β-*m*-Nitrobenzalisothiohydantoin
$C_{10}H_8ON_2S$	β-Benzalisothiohydantoin
$C_{10}H_9O_4N_3S$	β-*m*-Nitrobenzalisothiohydantoinsäure

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_{18}O$	Körper $C_{11}H_{18}O$
$C_{11}H_{19}N_3\,3HCl$	2, 4, 6-Triamino-3-tertiärbutyl-1-methylbenzolchlorhydrat
$C_{11}H_{20}O_4$	Säure $C_{10}H_{19}O_2$ (COOH)
$C_{11}H_{11}O_7N$	Nitroopiansäure-n-methylester
$C_{11}H_{16}N_2S$	Diäthylphenylsulfoharnstoff
$C_{11}H_{18}ON_2\,2HCl$	Diaminooxy-tertiärbutyltoluolchlorhydrat
$C_{11}H_8O_3N_2S$	β-Methylen-3, 4-dioxybenzalisothiohydantoin

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{12}O_6$	Acetylopiansäure
$C_{12}H_{18}O_3$	Keton $C_{12}H_{18}O_3$
$C_{12}H_{21}N_3\,3HCl$	Triamino-tertiärbutylxylolchlorhydrat
$C_{12}H_{22}O_4$	Methylester der Säure $C_{10}H_{19}O_2$ (COOH)
$C_{12}H_{11}O_6Br$	Acetylbromopiansäure
$C_{12}H_{13}O_5Br$	Bromopiansäure-n-äthylester
$C_{12}H_{13}O_7N$	Nitroopiansäure-n-äthylester
$C_{12}H_{30}O_{14}Ba$	Di-Mannit-Bariumhydroxyd
$C_{12}H_{30}O_{14}Sr$	Di-Mannit-Strontiumhydroxyd
$C_{12}H_{32}O_{14}Ba$	Tri-Erythrit-Bariumhydroxyd
$C_{12}H_{46}O_{22}Ba$	Di-Dulcit-Bariumhydroxyd
$C_{12}H_{32}O_{16}LiB$	Di-Mannit-Lithiummetaborat

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{14}O_6$	Triacetylmethylphloroglucin
$C_{13}H_{12}N_2S$	Sulfocarbanilid
$C_{13}H_{20}N_2S$	Isoamyl-*p*-tolylthioharnstoff

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{11}N_3$	3, 5-Diphenyl-1, 2, 4-triazol
$C_{14}H_{14}O$	Di-*p*-tolyloxyd

$C_{14}H_{16}O_6$	Triacetyldimethylphloroglucin
$C_{14}H_{14}O_4S$	Paraoxytolylsulfon
$C_{14}H_{14}O_{10}S_3+H_2O$	Paraoxytolylsulfondisulfonsäure
$C_{14}H_{16}O_3N_2$	Isoamylphenylparabansäure
$C_{14}H_{17}O_5N$	Triacetylaminodioxyxylol
$C_{14}H_{12}O_4Br_2S$	Dibrom-*p*-oxytolylsulfon
$C_{14}H_{12}O_8N_2S$	Dinitro-*p*-oxytolylsulfon
$C_{14}H_{14}O_8S_2Ba$	Kresolmonosulfosaures Baryum
$C_{14}H_{16}O_2N_2S$	Isoamylphenylthioparabansäure

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{18}O_8$	Opiansäure-n-methylesterdiacetat
$C_{15}H_{10}O_5N_2$	Di-*p*-oxyphenylparabansäure
$C_{15}H_{13}O_2N$	3-Phenyl-7-methyldioxindol
$C_{15}H_{17}O_8Br$	Bromopiansäure-n-methylesterdiacetat
$C_{15}H_{18}O_3N_2$	Isoamyl-*p*-tolylparabansäure
$C_{15}H_{22}O_8N_4$	Pikrat des Aminopentamethyltetramethylenoxyds
$C_{15}H_{24}O_9N_4$	Pikrat des 4-Amino-2, 4, 5-trimethylhexan-2, 5-diols
$C_{15}H_{10}O_4N_2S$	Di-*p*-oxyphenylthioparabansäure
$C_{15}H_{12}O_3N_2S$	Di-*p*-oxyphenylthiohydantoin
$C_{15}H_{17}ONS_2$	β-Benzal-ν-isoamylrhodanin
$C_{15}H_{17}O_2NS_2$	β-*o*-Oxybenzal-γ-isoamylrhodanin
—	β-*p* Oxybenzal-γ-isoamylrhodanin
$C_{15}H_{18}O_2N_2S$	Isoamyl-p-tolylthioparabansäure

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{18}$	p-Dixylyl
$C_{16}H_{15}N_3$	3, 5-Di-*p*-tolyl-1, 2, 4-triazol
$C_{16}H_{10}O_9N_2$	4-Azoxyphtalsäure
$C_{16}H_{13}ON_3$	Acetyldiphenyltriazol
$C_{16}H_{19}O_8Br$	Bromopiansäure-*n*-äthylesterdiacetat
$C_{16}H_{24}O_2N_2$	Nitrosamin des Benzylaminopentamethyltetramethylenoxyds
$C_{16}H_{17}O_3NS_2$	β-Methylen-3, 4-dioxybenzal-ν-isoamylrhodanin
$C_{16}H_{19}O_2NS_2$	β-*p*-Methoxybenzal-ν-isoamylrhodanin
$C_{16}H_{24}ON_2S$	Phenylthioharnstoff des Aminopentamethyltetramethylenoxyds

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{17}O_2N$	Methyläther des 1-Methyl-3-phenyl-7-methyldioxindols
$C_{17}H_{24}O_4N_2$	Acetylderivat des 2, 4, 6-Triamino-3-tertiärbutyl-1-methylbenzol

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{10}O_4S$	3, 3'-Thiodicumarinyl

$C_{18}H_{17}ON_3$	Acetyl-di-*p*-tolyltriazol
$C_{18}H_{18}O_6S$	Diacetyl-p-oxytolylsulfon
$C_{18}H_{22}O_6N_2$	Pentaacetyldiaminooxyxylol
$C_{18}H_{46}O_{22}Ca_2$	Mannit-Calciumhydroxyd-Komplexverbindung
$C_{18}H_{42}O_{20}AgB$	Tri-Sorbit-Silbermetaborat
$C_{18}H_{46}O_{22}LiB$	Tri-Mannit-Lithiummetaborat
—	Tri-Sorbit-Lithiummetaborat
$C_{18}H_{52}O_{25}NaB$	Tri-Sorbit-Natriummetaborat
—	Tri-Dulcit-Natriummetaborat

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{20}O$	Körper $C_{19}H_{20}O$
$C_{19}H_{24}O_3$	**5**, 5-Diphenyl-2, 4-dimethylpentan-2, 4, 5-triol

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{15}N_3$	1, 3, 5-Triphenyl-1, 2, 4-triazol
$C_{20}H_{22}O_6$	Dibenzaldulcit
$C_{20}H_{16}O_9Br_2$	Bromopiansäureanhydrid
$C_{20}H_{18}O_8N_2$	4-Azophtalsäuretetramethylester
$C_{20}H_{18}O_9N_2$	4-Azoxyphtalsäuretetramethylester
$C_{20}H_{25}O_6N_3$	Hexaacetyltriaminoxylol

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{17}N_3$	1-(*o*-Tolyl)-3, 5-diphenyl-1, 2, 4-triazol
—	1-(*p*-Tolyl)-3, 5-diphenyl-1, 2, 4-triazol

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{14}$	Picen
$C_{22}H_{19}N_3$	1-Phenyl-3, 5-di-p-tolyl-1, 2, 4-triazol
$C_{22}H_{28}O_8N_4$	Pikrat des Benzylaminopentamethyltetramethylenoxyds

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{18}$	4, 4'-Diphenylbiphenyl
$C_{24}H_{17}N_3$	1-(1-Naphtyl)-3, 5-diphenyl-1, 2, 4-triazol
—	1-(2-Naphtyl)-3, 5-diphenyl-1, 2, 4-triazol
$C_{24}H_{20}O_8N_2$	Tetraacetylisatyd

C_{25}-Gruppe.

$C_{25}H_{26}O_8N_4$	Pikrat des Trimethyldiphenylaminotetramethylenoxyds

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{28}ON_2S$	Phenylthioharnstoff des Trimethyldiphenylaminotetramethylenoxyds

C_{28}-Gruppe.

$C_{28}H_{22}O_6S$	Dibenzoyl-*p*-oxytolylsulfon.

$C_{21}H_{12}$	Perylen	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{21}H_{12}O_2$	1-Phenyl-2,3-(1-naphthylen)-maleinsäureanhydrid	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{21}H_{13}N$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{21}H_{13}NO_2$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin-4-carbonsäure	1:0.855,0.911,0.900,0.962

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{14}$	1,2-Diphenyl-3,4-(1-naphthylen)-cyclobutadien	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{22}H_{14}O_2$	1-Phenyl-2,3-(1-naphthylen)-maleinsäureanhydrid	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{22}H_{15}N$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{22}H_{15}NO_2$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin-4-carbonsäure	1:0.855,0.911,0.900,0.962

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{16}$	1,2-Diphenyl-3,4-(1-naphthylen)-cyclobutadien	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{23}H_{16}O_2$	1-Phenyl-2,3-(1-naphthylen)-maleinsäureanhydrid	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{23}H_{17}N$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{23}H_{17}NO_2$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin-4-carbonsäure	1:0.855,0.911,0.900,0.962

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{18}$	1,2-Diphenyl-3,4-(1-naphthylen)-cyclobutadien	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{24}H_{18}O_2$	1-Phenyl-2,3-(1-naphthylen)-maleinsäureanhydrid	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{24}H_{19}N$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{24}H_{19}NO_2$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin-4-carbonsäure	1:0.855,0.911,0.900,0.962

C_{25}-Gruppe.

$C_{25}H_{20}$	1,2-Diphenyl-3,4-(1-naphthylen)-cyclobutadien	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{25}H_{20}O_2$	1-Phenyl-2,3-(1-naphthylen)-maleinsäureanhydrid	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{25}H_{21}N$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{25}H_{21}NO_2$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin-4-carbonsäure	1:0.855,0.911,0.900,0.962

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{22}$	1,2-Diphenyl-3,4-(1-naphthylen)-cyclobutadien	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{26}H_{22}O_2$	1-Phenyl-2,3-(1-naphthylen)-maleinsäureanhydrid	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{26}H_{23}N$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{26}H_{23}NO_2$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin-4-carbonsäure	1:0.855,0.911,0.900,0.962

C_{27}-Gruppe.

$C_{27}H_{24}$	1,2-Diphenyl-3,4-(1-naphthylen)-cyclobutadien	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{27}H_{24}O_2$	1-Phenyl-2,3-(1-naphthylen)-maleinsäureanhydrid	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{27}H_{25}N$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{27}H_{25}NO_2$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin-4-carbonsäure	1:0.855,0.911,0.900,0.962

C_{28}-Gruppe.

$C_{28}H_{26}$	1,2-Diphenyl-3,4-(1-naphthylen)-cyclobutadien	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{28}H_{26}O_2$	1-Phenyl-2,3-(1-naphthylen)-maleinsäureanhydrid	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{28}H_{27}N$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{28}H_{27}NO_2$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin-4-carbonsäure	1:0.855,0.911,0.900,0.962

C_{29}-Gruppe.

$C_{29}H_{28}$	1,2-Diphenyl-3,4-(1-naphthylen)-cyclobutadien	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{29}H_{28}O_2$	1-Phenyl-2,3-(1-naphthylen)-maleinsäureanhydrid	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{29}H_{29}N$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{29}H_{29}NO_2$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin-4-carbonsäure	1:0.855,0.911,0.900,0.962

C_{30}-Gruppe.

$C_{30}H_{30}$	1,2-Diphenyl-3,4-(1-naphthylen)-cyclobutadien	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{30}H_{30}O_2$	1-Phenyl-2,3-(1-naphthylen)-maleinsäureanhydrid	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{30}H_{31}N$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{30}H_{31}NO_2$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin-4-carbonsäure	1:0.855,0.911,0.900,0.962

C_{31}-Gruppe.

$C_{31}H_{32}$	1,2-Diphenyl-3,4-(1-naphthylen)-cyclobutadien	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{31}H_{32}O_2$	1-Phenyl-2,3-(1-naphthylen)-maleinsäureanhydrid	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{31}H_{33}N$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{31}H_{33}NO_2$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin-4-carbonsäure	1:0.855,0.911,0.900,0.962

C_{32}-Gruppe.

$C_{32}H_{34}$	1,2-Diphenyl-3,4-(1-naphthylen)-cyclobutadien	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{32}H_{34}O_2$	1-Phenyl-2,3-(1-naphthylen)-maleinsäureanhydrid	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{32}H_{35}N$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{32}H_{35}NO_2$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin-4-carbonsäure	1:0.855,0.911,0.900,0.962

C_{33}-Gruppe.

$C_{33}H_{36}$	1,2-Diphenyl-3,4-(1-naphthylen)-cyclobutadien	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{33}H_{36}O_2$	1-Phenyl-2,3-(1-naphthylen)-maleinsäureanhydrid	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{33}H_{37}N$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{33}H_{37}NO_2$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin-4-carbonsäure	1:0.855,0.911,0.900,0.962

C_{34}-Gruppe.

$C_{34}H_{38}$	1,2-Diphenyl-3,4-(1-naphthylen)-cyclobutadien	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{34}H_{38}O_2$	1-Phenyl-2,3-(1-naphthylen)-maleinsäureanhydrid	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{34}H_{39}N$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{34}H_{39}NO_2$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin-4-carbonsäure	1:0.855,0.911,0.900,0.962

C_{35}-Gruppe.

$C_{35}H_{40}$	1,2-Diphenyl-3,4-(1-naphthylen)-cyclobutadien	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{35}H_{40}O_2$	1-Phenyl-2,3-(1-naphthylen)-maleinsäureanhydrid	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{35}H_{41}N$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{35}H_{41}NO_2$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin-4-carbonsäure	1:0.855,0.911,0.900,0.962

C_{36}-Gruppe.

$C_{36}H_{42}$	1,2-Diphenyl-3,4-(1-naphthylen)-cyclobutadien	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{36}H_{42}O_2$	1-Phenyl-2,3-(1-naphthylen)-maleinsäureanhydrid	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{36}H_{43}N$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin	1:0.855,0.911,0.900,0.962
$C_{36}H_{43}NO_2$	1-(α-Naphthyl)-2,3-diphenyl-1,2-dihydrazin-4-carbonsäure	1:0.855,0.911,0.900,0.962

SITZUNGSKALENDER DER MATHEM.-NATURW. KLASSE.

1916.

Jänn.	7. Freitag 13. Donnerst. 20. »	Klassen-Sitz.	6h
	27. »	Gesamt- »	6h
Febr.	3. Donnerst. 10. » 17. »	Klassen- »	6h
	24 »	Gesamt- »	6h
März	2. Donnerst. 9. » 16. »	Klassen- »	6h
	23. »	Gesamt- »	6h
	30. »	Klassen- »	6h
April	6. Donnerst.	Klassen- »	6h
	7. Freitag	Gesamt- »	6h
Mai	11. Donnerst. 18. » 25. »	Klassen- »	6h
	29. Montag	Wahl-Sitz. d. Klasse	12h
	30. Dienstag	Wahl-Sitz. d. Ges. Akad.	10h
	31. Mittw.	Feierl. Sitzung	11h
Juni	15. Donnerst. 21. »	Klassen-Sitz.	6h
	23. Freitag	Gesamt- »	6h
	30. »	Klassen- »	6h
Juli	6. Donnerst.	Klassen- »	6h
	7. Freitag	Gesamt- »	6h
Okt.	12. Donnerst.	Klassen-Sitz.	6h
	13. Freitag	Gesamt- »	6h
	19. Donnerst. 26. »	Klassen- »	6h
Nov.	2. Freitag 9. Donnerst. 16. » 23. »	Klassen- »	6h
	30. »	Gesamt- »	6h
Dez.	7. Donnerst. 14. »	Klassen- »	6h
	15. Freitag	Gesamt- »	6h

Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang der »Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften« ist 16 K. Jeden Monat, mit Ausnahme der Ferialmonate, erscheint ein Heft.

Man pränumeriert bei dem akademischen Buchhändler Alfred Hölder in Wien und bei allen andern Buchhandlungen.

Die **Bände I bis inkl. VI, 1880 bis 1885,** sind vollständig vergriffen. Die Buchhandlungsfirma Mayer und Müller in Berlin W., Markgrafenstraße 51, hat es jedoch unternommen, diese sechs Bände (I bis VI) auf anastatischem Wege zu vervielfältigen.

Die Serie der Bände I bis inkl. X ist von der genannten Firma direkt zum Preise von 200 M zu beziehen.

Zu den Monatsheften sind folgende Generalregister erschienen:

zu den Bänden I—X zum Preise von 3 K 60 h = 3 M 60 Pf.;
zu den Bänden XI—XXII zum Preise von 7 K = 7 M;
zu den Bänden XXIII—XXX zum Preise von 9 K = 9 M.
